Л. А. КУЛЬСКИЙ, И. Т. ГОРОНОВСКИЙ,
А. М. КОГАНОВСКИЙ, М. А. ШЕВЧЕНКО

СПРАВОЧНИК
по свойствам, методам анализа и очистке воды

В ДВУХ ЧАСТЯХ

Часть 1

КИЕВ «НАУКОВА ДУМКА» 1980

УДК 628.1 : 628.54

Справочник состоит из двух частей.

В первой части приведены физико-химические константы воды во всех агрегатных состояниях, сведения о водных растворах, состав природных вод, методы их физико-химического и санитарно-бактериологического анализа, классификация примесей воды и основные методы водообработки.

Во второй части — состав промышленных сточных вод, предельно допустимые концентрации вредных веществ в воде водоемов и способы их удаления, а также характеристика применяемых реагентов. Описаны схемы сооружений, используемых в химической технологии водоподготовки, типовое технологическое оборудование и аппаратура, а также приборы для автоматического контроля качества воды и регулирования процессов ее обработки. Приведены основные сведения по технике безопасности и промышленной санитарии, количественная характеристика коррозии материалов в воде, газообразных средах и растворах реагентов.

Для химиков, технологов, проектантов и научных сотрудников, работающих в области обработки воды, а также преподавателей институтов и студентов, специализирующихся по технологии подготовки воды для технических и хозяйственно-питьевых целей и технологии очистки промышленных сточных вод.

Ответственный редактор А. Т. ПИЛИПЕНКО

Рецензенты *Б. И. Набиванец, Г. Г. Руденко*

Редакция справочной литературы

ЛЕОНИД АДОЛЬФОВИЧ КУЛЬСКИЙ
ИГОРЬ ТРИФИЛЬЕВИЧ ГОРОНОВСКИЙ
АЛЕКСАНДР МАРКОВИЧ КОГАНОВСКИЙ
МАРИНА АЛЕКСАНДРОВНА ШЕВЧЕНКО

СПРАВОЧНИК ПО СВОЙСТВАМ, МЕТОДАМ АНАЛИЗА И ОЧИСТКЕ ВОДЫ

В двух частях

Часть 1

Научный редактор *И. Т. Гороновский*. Редактор *З. П. Чернюк*. Редактор-библиограф *А. Т. Чусов*. Оформление художника *В. Г. Самсонова*. Художественный редактор *В. М. Тепляков*. Технические редакторы *Г. Р. Боднер, Б. М. Кричевская, И. Н. Лукашенко, И. А. Ратнер*. Корректоры *А. И. Разбицкая, Т. Я. Губирь, Е. А. Михалец*.

Информ. бланк № 1677.

Сдано в набор 28.07.78. Подп. в печ. 05.11.79. БФ 00251. Формат 60×90/16. Бумага типогр. № 1. Лит. гарн. Выс. печ. Усл. печ. л. 42,5. Уч.-изд. л. 49,0. Тираж 9000 экз. Заказ 9-414. Цена 2 руб. 80 коп.

Издательство «Наукова думка», 252601, Киев, ГСП, Репина, 3.
Книжная фабрика «Коммунист» РПО «Полиграфкнига» Госкомиздата УССР. 310012, Харьков-12, Энгельса, 11.

С $\frac{00001-127}{М221(04)-80}$ 504-79 1802000000

© Издательство «Наукова думка», 1980

ПРЕДИСЛОВИЕ

В современных условиях интенсивного роста всех производительных сил страны наряду с химической, горнорудной, металлургической, строительной и другими ведущими отраслями развивается и приобретает значение самостоятельной крупной отрасли народного хозяйства производство технической и питьевой воды — водоподготовка. Природные запасы пресной воды ограничены и не могут удовлетворить жизненные запросы человечества на данном этапе технического прогресса. Удовлетворение потребностей промышленности, сельского хозяйства и населения в воде становится важнейшей мировой проблемой, требующей первоочередного решения.

Реальность угрозы водного голода кроме чрезвычайно интенсивного, прогрессирующего истощения резервов чистой воды обусловлена также нарастающим загрязнением водных источников промышленными и бытовыми стоками, постепенным их засолением. В связи с этим возникает не менее важная проблема предупреждения поступления вредных веществ и солей в природные водоемы и водотоки и сохранения последних для будущих поколений. Эта проблема неразрывно связана с глобальной проблемой охраны окружающей человека среды.

В Советском Союзе охрана вод поверхностных и подземных источников, а также искусственных водохранилищ рассматривается как важнейшая государственная задача. Тем не менее полностью устранить угрозу попадания в водоемы загрязняющих веществ в современных условиях невозможно в связи с появлением сточных вод малоизученного или сложного состава, а также из-за возникновения нерегулируемых источников загрязнения, связанных с биологическими процессами в зарегулированных водных источниках и химизацией сельского хозяйства.

Разработка методов очистки воды от вредных примесей осложнена изменением качества обрабатываемого сырья по сезонам года и повышенными требованиями, предъявляемыми к чистоте конечного продукта, которая должна быть значительно выше, чем чистота продуктов большинства химических заводов.

Важное значение в охране водоемов приобретают физико-химические методы очистки стоков, которые позволяют удалять из воды загрязняющие ее вещества и соли, утилизировать ценные компоненты в качестве вторичных продуктов и возвращать их в производство. Химическая обработка разрешает также проблему использования очищенных стоков для технического водоснабжения с организацией на этой основе замкнутых циклов.

Закономерности, управляющие процессами водоподготовки, охватывают практически все разделы физической химии и многие разделы физико-химической гидродинамики.

Исследователям, разрабатывающим новые методы очистки воды, проектировщикам, компонующим типовые технологические сооружения и оборудование, эксплуатационному персоналу станций водоподготовки,

практически сталкивающемуся с вопросами рационального использования разнообразной аппаратуры и применяемых реагентов, необходим комплекс сведений, имеющихся в отдельных монографиях, руководствах, специальных справочниках и ГОСТах.

Основная задача настоящего справочника — обобщение и систематизация материалов, необходимых специалистам, работающим в области химии и технологии обработки воды,— научным работникам, технологам, проектантам, работникам химических лабораторий. В нем приведены общие сведения о воде и водных растворах; основные характеристики природных водных источников и присутствующих в них компонентов; классификация примесей по фазово-дисперсному состоянию; технологические процессы и реагенты, применяемые при обработке воды; методы анализа природных вод, компонентов промышленных сточных вод и применяемых для их очистки веществ; схемы технологических сооружений и характеристики используемых в водоподготовке реагентов для осветления, обесцвечивания и обеззараживания природных вод; специальные методы обработки природных вод; методы очистки промышленных сточных вод; сведения о коррозионной стойкости конструкционных материалов и основных требованиях по технике безопасности и промышленной санитарии.

Главы 1, 2, 7, 9, 13 и 14 написаны И. Т. Гороновским; 3 и 8 — И. Т. Гороновским и Л. А. Кульским; 4 и 10 — М. А. Шевченко; 5, 6 и 11 — И. Т. Гороновским и М. А. Шевченко; 12 — А. М. Когановским.

Оглавление помещено во второй части справочника.

Замечания и рекомендации читателей по содержанию и расположению материала справочника будут приняты авторами с благодарностью.

АВТОРЫ

1. ВОДА — ХИМИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ

Вода — самое распространенное на Земле соединение: она является основной частью гидросферы, входит в состав минералов и горных пород, находится в растениях и теле животных, составляя от 50 до 99% их массы, присутствует в почве и атмосфере. Вода играет очень важную роль в разнообразных процессах и явлениях живой и неживой природы и в практической деятельности человека. Она является наиболее изученным соединением; некоторые ее свойства использованы при определении единиц измерения таких физических величин, как масса, плотность, температура, теплота и теплоемкость.

1.1. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ

Вода содержит 11,19% водорода и 88,81% кислорода по массе.

Молекулярная масса — 18,0153.

Структура электронного облака молекулы воды показана на рис. 1.1. В молекуле имеется 10 электронов (5 пар): одна пара внутренних электронов расположена вблизи ядра кислорода; две пары внешних электронов обобщены попарно между каждым из протонов и ядром кислорода; две остальные пары внешних электронов являются неподеленными, их орбиты направлены к противоположным от протонов вершинам тетраэдра. Таким образом, в молекуле воды существует четыре полюса заряда: два отрицательных, обусловленных избытком электронной плотности в местах расположения неподеленных пар электронов, и два положительных, созданных недостатком ее в местах нахождения протонов.

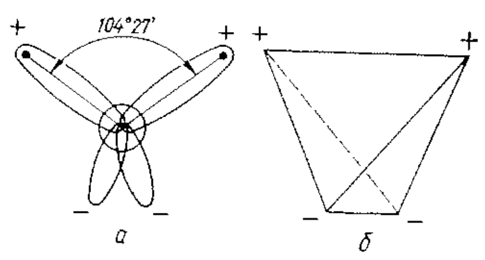


Рис. 1.1. Строение молекулы воды:

а — структура электронного облака молекулы; *б* — расположение полюсов заряда.

Электрический момент диполя $6{,}2 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Расстояние O—H 0,09584 нм. Расстояние H—H 0,1515 нм. Угол между связями O—H (< HOH) 104° 27'. Главные моменты инерции (10^{-47} кг · м^2) : $I_A^e = 1{,}0243$; $I_B^e = 1{,}9207$; $I_C^e =$ $= 2{,}9470$. Радиус молекулы 0,138 нм.

1.2. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ВОДЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

1.2.1. Общая характеристика

В зависимости от температуры и давления вода может находиться в трех агрегатных состояниях: лед, вода, пар. Пространственные и плоскостные диаграммы фазового состояния* для однокомпонентной** системы — чистой воды приведены на рис. 1.2. В них координатами являются переменные, входящие в уравнение состояния: температура t, давление p, удельный объем v; из них в качестве независимых переменных обычно принимают температуру и давление. При этом физический смысл имеют лишь точки, лежащие на поверхности плоскостей объемных диаграмм или на линиях их пересечений.

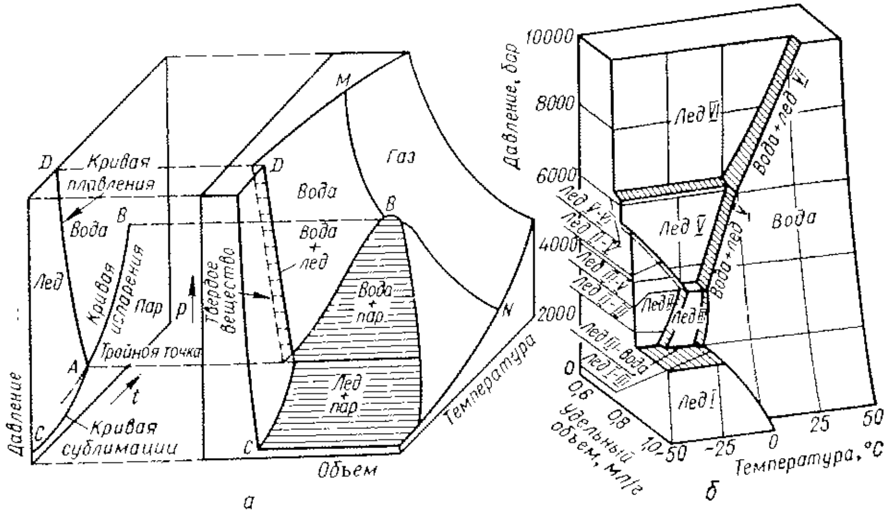


Рис. 1.2. Диаграмма состояния системы лед — вода — пар:
а — при атмосферном давлении; *б* — при высоких давлениях.

Все три фазы — твердая, жидкая и газообразная — находятся в равновесии при давлении 610 Па и температуре 0,0100° С (тройная точка *A* на рис. 1.2, *а*). Температура, соответствующая этому состоянию воды, является единственной реперной точкой абсолютной термодинамической шкалы

* Фазой называется часть системы, однородная по химическому составу и физическим свойствам, ограниченная от других частей системы поверхностями раздела и находящаяся с ними в равновесии.

** Числом независимых компонентов в системе называется число веществ, с помощью которых характеризуется состав каждой фазы в отдельности. Оно равно числу индивидуальных веществ, входящих в систему, за вычетом числа химических уравнений, взаимно связывающих эти соединения.

температур (273,16 К). В соответствии с правилом фаз* система в данном случае нонвариантна, так как число степеней свободы равно нулю. Следует отметить, что в присутствии воздуха при давлении 101 325 Па (760 мм рт. ст.) тройной точке соответствует 0° С (273,15 К); это одна из реперных точек стоградусной шкалы температур.

На диаграмме состояния области сосуществования двух фаз (вода + пар, вода + лед, лед + пар) заштрихованы линиями, параллельными оси мольных объемов. Такие системы моновариантны (одна степень свободы) и, следовательно, допускают варьирование в некоторых пределах одного из переменных параметров. При переходе от одной фазы к другой мольный объем изменяется скачкообразно, поэтому в объемной диаграмме поверхность, отвечающая каждой новой фазе, сдвинута относительно других поверхностей. При температурах выше критической, при которой вода и пар еще могут существовать как отдельные фазы, поверхности жидкой и газообразной фаз сливаются.

В проекции пространственной модели фазового состояния воды на плоскость *pt*, наиболее удобной для пользования, отражены три обширные области, в которых три фазы существуют каждая в отдельности. В таких однокомпонентных однофазных системах число степеней свободы равно двум (бивариантные системы), и для их описания должны быть известны температура и давление. Границами, разделяющими области на этой диаграмме, являются линии (следы проекций, соответствующих плоскостям объемной модели), и поэтому точкам, лежащим на них, соответствует равновесие двух фаз: вода — пар (*AB*), вода — лед (*AD*), лед — пар (*AC*). Как уже отмечалось, для характеристики таких систем достаточно указать лишь температуру или давление, так как они имеют только одну степень свободы.

Линия *AB* представляет собой равновесную кривую испарения, она ограничена тройной точкой (*A*) и точкой критической температуры (*B*). На этой линии лежит также вторая реперная точка стоградусной шкалы температур (373,15 К), отвечающая температуре кипения воды при давлении 101 325 Па (760 мм рт. ст.). При давлениях и температурах, соответствующих точкам, лежащим выше кривой *AB*, вода находится в жидком состоянии. При давлениях и температурах, представленных точками ниже этой кривой, вода полностью испаряется. Пунктирная линия, которая служит продолжением кривой *AB*, представляет собой кривую давления пара переохлажденной воды. Чистая вода легко переохлаждается и перегревается, при атмосферном давлении при температурах от —33 до +200° С она может существовать в состоянии жидкости.

Линия *AC* является кривой возгонки льда, выше нее находится область льда, ниже расположена область пара, теоретически эта линия продолжается до абсолютного нуля. В связи с тем что вода — вещество несколько необычное и при замерзании расширяется, линия плавления *AD* отклонена от вертикали влево, т. е. увеличение внешнего давления вызывает сдвиг равновесной системы в направлении жидкой фазы и температура замерзания понижается. При давлениях выше 200 МПа наблюдается полиморфизм льда (рис. 1.2, *б*). Обнаружено семь его различных кристаллических модификаций (существование льда *IV* не подтверждено). Каждая из них, за исключением обычного льда *I*, имеет плотность, превышающую плотность воды. В связи с этим кривые плавления льда *III*, *V*, *VI* наклонены вправо от вертикали, как это видно из диаграммы фазового состояния воды и льда при давлениях до 1000 МПа (10000 бар); лед *VII* образуется при давлениях выше

---

* Правило фаз Гиббса устанавливает зависимость числа степеней свободы системы (v) от количества в ней компонентов (c) и фаз (p): $v = c - p + 2$.

Число степеней свободы системы — наименьшее число независимых переменных (температура, давление, мольный объем или концентрации веществ в различных фазах), с помощью которых можно описать ее состояние, иначе говоря, число параметров, которое можно менять в определенных пределах без изменения числа и природы фаз.

2000 МПа. Равновесные кривые полиморфных превращений лед *II—III* и лед *II—V* имеют наклон вправо и влево от вертикали в зависимости от увеличения или уменьшения объема фаз при этих процессах, связанных с поглощением тепла.

1.2.2. Кристаллические модификации льда

Показатель	Лед					
	I	II	III	V	VI	VII
Относительная плотность	0,92	1,12	1,03	1,09	1,13	1,5
Относительный молярный объем	1,096	0,89	0,97	0,92	0,88	0,67

1.2.3. Тройные точки воды и модификаций льда

Система	Температура, °С	Давление, МПа
Вода — лед I — лед III	—22,0	207
Лед I — лед II — лед III	—34,7	213
Вода — лед III — лед V	—17,0	346,5
Лед II — лед III — лед V	—24,3	344,5
Вода — лед V — лед VI	+0,16	626
Вода — лед VI — лед VII	+81,6	2 199

1.3. ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ВОДЫ В РАЗЛИЧНЫХ АГРЕГАТНЫХ СОСТОЯНИЯХ

1.3.1. Физико-химические константы льда

Параметр	Размерность	Значение
Плотность при 0° С и 101 325 Па	$кг/м^3$	916,8
Параметры решетки	нм	$a = 0{,}4535$, $c = 0{,}714$ (гекс.)
Модуль упругости Юнга при —10° С и 101 325 Па	МПа	9 486,3
Изотермическая сжимаемость при 0° С и 30 Па	$МПа^{-1}$	$12 \cdot 10^{-5}$
Скорость распространения звука	м/с	3 160
Диэлектрическая проницаемость при —1° С, 101 325 Па и 3000 Гц	Ф/м	79
Удельные величины при нормальных условиях		
теплота плавления	кДж/кг	332,4
теплота сублимации	кДж/кг	2 834
теплоемкость	кДж/(кг · К)	2,039
теплопроводность	Вт/(м · К)	~2,34
электропроводность	$См \cdot м^{-1}$	$0{,}4 \cdot 10^{-10}$
коэффициент объемного расширения	$дм^3/(кг \cdot К)$	$12 \cdot 10^{-5}$
коэффициент линейного расширения	$К^{-1}$	$5{,}27 \cdot 10^{-5}$

Продолжение

Параметр	Размерность	Значение
Термодинамические величины		
теплота образования при 0° С и 101 325 Па	кДж/моль	292,72
теплота плавления при 101 325 Па	кДж/моль	6,012

1.3.2. Физико-химические константы воды

Параметр	Размерность	Значение
Температура		
замерзания при 101 325 Па	°С	0,00
кипения при 101 325 Па	°С	100,00
максимальной плотности	°С	3,98
Критические константы		
температура	°С	374,15
давление	МПа	22,143
плотность	кг/м³	325
Скорость распространения звука при 25° С	м/с	1 496,3
Криоскопическая константа	—	1,85
Эбулиоскопическая константа	—	0,516
Удельные величины при 101 325 Па		
теплоемкость при 15° С	кДж/(кг · К)	4,187
теплопроводность при 0° С	Вт/(м · К)	0,599
теплопроводность при 45° С	Вт/(м · К)	0,645
электропроводность при 18° С	См · м$^{-1}$	4,4 · 10^{-10}
Термодинамические величины		
теплота образования (—ΔH, газ, 101 325 Па, 25° С)	кДж/моль	241,989
энтропия (S, газ, 101 325 Па, 25° С)	Дж/(моль · К)	188,846
свободная энергия (—ΔF, газ, 101 325 Па)	кДж/моль	228,750
теплоемкость при 25° С	Дж/(моль · К)	76,07
энергия диссоциации		
$H_2O \rightarrow H + O + H$	кДж/моль	—916,5
$H_2O \rightarrow H + OH$	кДж/моль	—493,2
теплота электролитической диссоциации при 20° С	Дж/моль	—57 150

1.3.3. Физико-химические константы пара при 100° С и 101 325 Па

Параметр	Размерность	Значение
Удельный объем	м³/кг	1,7296
Вязкость	мПа · с	0,0124
Коэффициент диффузии в воздухе	см²/с	0,380

Продолжение

Параметр	Размерность	Значение
Диэлектрическая проницаемость при 145° С	Ф/м	1,007 05
Скорость распространения звука	м/с	405
Удельные величины		
теплопроводность	Вт/(м · К)	0,023 1
теплоемкость	кДж/(кг · К)	2,039
c_p/c_v при 15° С	—	1,32
Термодинамические величины		
теплота образования	кДж/моль	242,49
теплота испарения	кДж/моль	44,041

1.4. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ

1.4.1. Диэлектрическая проницаемость воды ε для очень больших длин волн

Температура, °С	0	10	15	20	25	30	40	50
ε, Ф/м	88,3	84,3	82,3	81,8	78,3	76,7	73,1	68,9

Температура, °С	60	70	80	90	100	200	364
ε, Ф/м	66,5	63,5	60,5	57,8	55,1	34,6	10,1

1.4.2. Диэлектрические свойства воды при разных частотах

Обозначения: t — температура, °С; f — частота, Гц; ε — диэлектрическая проницаемость, Ф/м; $\operatorname{tg}\delta$ — тангенс угла потерь.

Агрегатное состояние	t	f	ε	$\operatorname{tg}\delta$
Лед	—15	$24 \cdot 10^9$	3,3	0,003
	—5	0	75,0	...
		$1 \cdot 10^4$	25	1,2
		$5 \cdot 10^4$	5	2,4
		$1 \cdot 10^5$	4	1,5
		$1 \cdot 10^6$	3	0,2
	—70	$1 \cdot 10^3$	3,33	...
	—50	$1 \cdot 10^3$	3,82	...
	—30	$1 \cdot 10^3$	14,6	...
	—10	$1 \cdot 10^3$	69,4	...
	—3	$1 \cdot 10^3$	72,4	...

Продолжение

Агрегатное состояние	t	f	ε	tg δ
Вода	3	$3 \cdot 10^9$	79	0,3
		$9{,}5 \cdot 10^9$	30	0,9
		$24 \cdot 10^9$	27	1,0
	10	$3 \cdot 10^9$	79	0,23
		$9{,}5 \cdot 10^9$	36	0,60
	20	$1 \cdot 10^6$	80	...
		$1 \cdot 10^9$	80	0,065
		$3 \cdot 10^9$	78	0,17
		$10 \cdot 10^9$	64	0,47
		$19 \cdot 10^9$	44	0,85
		$24 \cdot 10^9$	35	1,0
	40	$3 \cdot 10^9$	74	0,09
		$9{,}5 \cdot 10^9$	48	0,36
		$24 \cdot 10^9$	51	0,62
	60	$3 \cdot 10^9$	68	0,06
	80	$3 \cdot 10^9$	60	0,05

1.5. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВОДЫ

Показателем чистоты воды обычно служит ее электропроводность; вода — слабый амфолит, и при ее диссоциации образуется некоторое количество ионов H^+ и OH^- с активностью a_{H^+} и a_{OH^-}.

1.5.1. Удельная электропроводность особо чистой воды (воды Кольрауша)

Агрегатное состояние	Удельная электропроводность χ, 10^{-10} См·м$^{-1}$ *, при температуре, °C						
	0	2	4	10	18	25	50
Лед	0,4	—	—	—	—	—	—
Вода	1,58	1,80	2,12	2,85	4,41	6,2	18,9

* В системе СГС удельная электропроводность воды равна целому числу, умноженному на 10^{-8} Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$.

1.5.2. Удельная электропроводность лабораторной воды

При контакте с воздухом электропроводность воды повышается в результате растворения в ней CO_2; обычная лабораторная дистиллированная вода, дважды перегнанная, имеет электропроводность около $1 \cdot 10^{-8} — 4 \times 10^{-6}$ См · м$^{-1}$ ($1 \cdot 10^{-8} — 4 \cdot 10^{-6}$ Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$).

1.6. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ

1.6.1. Ионное произведение воды при температурах от 0 до 200° C

$$K_W = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}; \quad \sqrt{K_W} = a_{H^+} = a_{OH^-};$$

водородный показатель $pH = -\lg a_{H^+}$.

t, °C	K_W	$\sqrt{K_W} = a_{H^+}$
0	$0{,}13 \cdot 10^{-14}$	$0{,}36 \cdot 10^{-7} = 10^{-7{,}44}$
5	$0{,}21 \cdot 10^{-14}$	$0{,}46 \cdot 10^{-7} = 10^{-7{,}34}$
10	$0{,}36 \cdot 10^{-14}$	$0{,}59 \cdot 10^{-7} = 10^{-7{,}23}$
15	$0{,}58 \cdot 10^{-14}$	$0{,}76 \cdot 10^{-7} = 10^{-7{,}12}$
16	$0{,}63 \cdot 10^{-14}$	$0{,}79 \cdot 10^{-7} = 10^{-7{,}10}$
17	$0{,}68 \cdot 10^{-14}$	$0{,}82 \cdot 10^{-7} = 10^{-7{,}08}$
18	$0{,}74 \cdot 10^{-14}$	$0{,}86 \cdot 10^{-7} = 10^{-7{,}07}$
19	$0{,}79 \cdot 10^{-14}$	$0{,}89 \cdot 10^{-7} = 10^{-7{,}05}$
20	$0{,}86 \cdot 10^{-14}$	$0{,}93 \cdot 10^{-7} = 10^{-7{,}03}$
21	$0{,}93 \cdot 10^{-14}$	$0{,}96 \cdot 10^{-7} = 10^{-7{,}02}$
22	$1{,}00 \cdot 10^{-14}$	$1{,}00 \cdot 10^{-7} = 10^{-7{,}00}$
23	$1{,}10 \cdot 10^{-14}$	$1{,}05 \cdot 10^{-7} = 10^{-6{,}98}$
24	$1{,}19 \cdot 10^{-14}$	$1{,}09 \cdot 10^{-7} = 10^{-6{,}96}$
25	$1{,}27 \cdot 10^{-14}$	$1{,}13 \cdot 10^{-7} = 10^{-6{,}95}$
30	$1{,}89 \cdot 10^{-14}$	$1{,}37 \cdot 10^{-7} = 10^{-6{,}86}$
35	$2{,}71 \cdot 10^{-14}$	$1{,}76 \cdot 10^{-7} = 10^{-6{,}79}$
40	$3{,}80 \cdot 10^{-14}$	$1{,}95 \cdot 10^{-7} = 10^{-6{,}71}$
50	$5{,}60 \cdot 10^{-14}$	$2{,}40 \cdot 10^{-7} = 10^{-6{,}63}$
60	$12{,}60 \cdot 10^{-14}$	$3{,}50 \cdot 10^{-7} = 10^{-6{,}45}$
70	$21 \cdot 10^{-14}$	$4{,}60 \cdot 10^{-7} = 10^{-6{,}34}$
80	$34 \cdot 10^{-14}$	$5{,}80 \cdot 10^{-7} = 10^{-6{,}24}$
90	$52 \cdot 10^{-14}$	$8{,}2 \cdot 10^{-7} = 10^{-6{,}14}$
100	$74 \cdot 10^{-14}$	$8{,}6 \cdot 10^{-7} = 10^{-6{,}07}$
120	$125 \cdot 10^{-14}$	$11{,}1 \cdot 10^{-7} = 10^{-5{,}95}$
140	$180 \cdot 10^{-14}$	$13{,}4 \cdot 10^{-7} = 10^{-5{,}87}$
160	$250 \cdot 10^{-14}$	$15{,}8 \cdot 10^{-7} = 10^{-5{,}80}$
180	$320 \cdot 10^{-14}$	$17{,}8 \cdot 10^{-7} = 10^{-5{,}75}$
200	$400 \cdot 10^{-14}$	$20{,}0 \cdot 10^{-7} = 10^{-5{,}70}$

1.6.2. Пересчет водородного показателя на активность ионов водорода и обратный пересчет

Вычисление a_{H^+} по известному pH производят следующим образом: находят в первом вертикальном столбце таблицы первый знак мантиссы pH, а по горизонтали — второй знак этой мантиссы. В точке пересечения линий получают значения a_{H^+}, которые умножают на 10 в степени, равной характеристике pH, взятой с отрицательным знаком. Например, pH = 7,25. Находим значение активности водородных ионов: $a_{H^+} = 0{,}562 \cdot 10^{-7}$.

Вычисление pH по известной величине a_{H^+} осуществляется следующим образом: выражают величину a_{H^+} начинающимся нулем числом, умноженным на 10 в некоторой отрицательной степени. Затем это число (или близкое к нему) находят в таблице и, двигаясь от него влево и вверх, находят два знака после запятой в значении pH. Характеристика pH будет равна той степени, в которую возведено 10 в пересчитанном числе a_{H^+}, но с положительным знаком. Например, при $a_{H^+} = 3{,}47 \cdot 10^{-7} = 0{,}347 \cdot 10^{-6}$ pH = 6,46.

Таблицу можно использовать для нахождения произведения растворимости ПР по значению pПР, значения константы *K* по значению p*K*.

Десятые доли pH	Сотые доли pH									
	,00	,01	,02	,03	,04	,05	,06	,07	,08	,09
	Значения a_{H^+}									
,0	1,000	0,977	0,955	0,933	0,912	0,891	0,871	0,851	0,832	0,813
,1	0,794	0,766	0,759	0,741	0,725	0,708	0,692	0,676	0,661	0,646
,2	0,631	0,617	0,603	0,589	0,575	0,562	0,550	0,537	0,525	0,513
,3	0,501	0,490	0,479	0,468	0,457	0,447	0,437	0,427	0,417	0,407
,4	0,398	0,389	0,380	0,372	0,363	0,355	0,347	0,339	0,331	0,324
,5	0,316	0,309	0,302	0,295	0,288	0,282	0,275	0,269	0,263	0,257
,6	0,251	0,245	0,240	0,234	0,229	0,224	0,219	0,214	0,209	0,204
,7	0,200	0,195	0,191	0,186	0,182	0,178	0,174	0,170	0,166	0,162
,8	0,158	0,155	0,151	0,148	0,145	0,141	0,138	0,135	0,132	0,129
,9	0,126	0,123	0,120	0,117	0,115	0,112	0,110	0,107	0,105	0,102

1.7. СЖИМАЕМОСТЬ ВОДЫ

1.7.1. Изменение объема воды при повышении давления

Давление, МПа	Относительное изменение при температуре, °C					
	0	10	20	40	60	80
0,1	1,000 0	1,000 1	1,001 6	1,007 6	1,016 8	1,028 7
50	0,976 4	0,977 5	0,980 1	0,986 5	0,996 5	1,006 8

Температура t_m, °C, при которой вода имеет максимальную плотность при различных давлениях *p*, МПа, определяется по формуле

$$t_m = 3{,}93 - 0{,}0169\,(p - 1).$$

1.7.2. Средний коэффициент сжимаемости воды

Средний изотермический коэффициент сжимаемости определяется по формуле

$$\beta_t = \frac{v_1 - v_2}{p_2 - p_1} \cdot \frac{1}{v_1} = -\frac{\Delta v}{\Delta p} \cdot \frac{1}{v_1},$$

где v_1 — объем при давлении p_1 и температуре *t*, °C; v_2 — объем при давлении p_2 и той же температуре.

Давление в интервале, $p_1 - p_2$, МПа	Коэффициент сжимаемости $\beta_t \cdot 10^7$, МПа$^{-1}$, при температуре, °С												
	0	5	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90	100
0,1—2,5	52,5	...	50,0	...	49,1	...	...	...	...	...	...	...	...
2,5—5	51,6	...	49,2	...	47,6	...	...	...	...	...	...	...	...
0,1—10	51,5	49,3	48,3	47,3	46,8	46,0	44,9	44,9	45,5	46,2	...	47,8	...
10—20	49,2	47,5	46,1	45,1	44,2	43,6	42,9	42,5	42,7	43,9	...	46,8	81,7
20—30	48,0	46,2	45,3	44,3	43,4	42,2	41,4	41,3	41,5	42,5	43,6	45,9	76,9
30—40	46,6	44,9	44,1	43,3	42,4	41,3	40,7	40,2	40,6	41,1	42,2	44,6	73,1
40—50	45,5	44,4	43,0	42,2	41,5	40,6	40,4	39,9	39,4	39,8	40,8	43,4	68,2
50—60	43,8	43,0	41,8	41,1	40,4	39,2	39,0	39,0	38,8	39,1	39,9	41,6	66,0
60—70	42,9	40,9	40,5	39,8	39,4	38,7	38,2	37,7	38,3	38,0	38,7	40,7	62,7
70—80	41,8	40,7	39,8	39,0	38,8	37,5	37,5	37,1	36,9	37,4	37,8	38,9	61,3
80—90	40,6	39,3	38,9	38,0	37,3	36,8	36,2	36,2	36,3	36,6	36,8	38,2	58,9
90—100	...	...	...	36,8	36,5	36,0	35,3	35,3	36,0	36,1	36,2	37,1	56,5

1.8. ВЯЗКОСТЬ ВОДЫ

1.8.1. Вязкость и текучесть воды при разных температурах и атмосферном давлении

Обозначения: t — температура, °С; η — вязкость, мПа · с; φ — относительная вязкость; f — текучесть, Па$^{-1}$ · с$^{-1}$.

t	η	φ	f	t	η	φ	f
—10	2,60	1,45	385	17	1,082 8	0,604 2	923,5
—8	2,40	1,34	417	18	1,055 9	0,589 2	947,1
—6	2,22	1,24	450	19	1,029 9	0,574 7	971,0
—5	2,14	1,19	467	20	1,005 0	0,560 8	995,0
—4	2,05	1,14	488	21	0,981 0	0,547 4	1 019,4
—2	1,91	1,07	524	22	0,957 9	0,534 5	1 044,0
0	1,792 1	1,000 0	558,0	23	0,935 8	0,522 2	1 068,6
1	1,731 3	0,966 1	577,6	24	0,914 2	0,510 1	1 093,8
2	1,672 8	0,933 4	597,8	25	0,893 7	0,493 7	1 119,1
3	1,619 1	0,903 5	617,6	26	0,873 7	0,487 5	1 144,5
4	1,567 4	0,874 6	638,0	27	0,854 5	0,476 8	1 170,3
5	1,518 8	0,847 5	658,4	28	0,836 0	0,466 5	1 196,2
6	1,472 8	0,821 8	679,0	29	0,818 0	0,456 4	1 222,5
7	1,428 4	0,797 1	700,1	30	0,800 7	0,446 8	1 248,9
8	1,368 0	0,773 4	721,5	31	0,784 0	0,437 5	1 275,4
9	1,346 2	0,751 2	742,8	32	0,767 9	0,428 5	1 302,2
10	1,307 7	0,729 7	764,7	33	0,752 3	0,419 8	1 329,3
11	1,271 3	0,709 4	786,6	34	0,737 1	0,411 3	1 356,6
12	1,236 3	0,689 9	808,9	35	0,722 5	0,403 2	1 384,0
13	1,202 8	0,671 2	831,4	36	0,708 5	0,395 3	1 411,5
14	1,170 9	0,653 4	854,0	37	0,694 7	0,387 6	1 439,5
15	1,140 4	0,636 3	876,9	38	0,681 4	0,380 2	1 467,6
16	1,111 1	0,620 0	900,0	39	0,668 5	0,373 0	1 496,0

Продолжение

t	η	φ	f	t	η	φ	f
40	0,656 0	0,366 1	1 524,5	82	0,347 8	0,194 1	2 875,3
41	0,643 9	0,359 3	1 553,0	83	0,343 6	0,191 7	2 910,3
42	0,632 1	0,352 7	1 582,0	84	0,339 5	0,189 4	2 945,4
43	0,620 7	0,346 4	1 611,1	85	0,335 5	0,187 2	2 980,6
44	0,609 7	0,340 2	1 640,2	86	0,331 5	0,185 0	3 016,3
45	0,598 8	0,334 1	1 670,0	87	0,327 6	0,182 8	3 052,7
46	0,588 3	0,328 3	1 699,7	88	0,323 9	0,180 7	3 087,8
47	0,578 2	0,322 6	1 729,5	89	0,320 2	0,178 7	3 123,5
48	0,568 3	0,317 1	1 759,5	90	0,316 5	0,176 6	3 159,2
49	0,558 8	0,311 8	1 789,5	91	0,313 0	0,174 7	3 195,3
50	0,549 4	0,306 6	1 820,0	92	0,309 5	0,172 7	3 231,3
51	0,540 4	0,301 5	1 850,5	93	0,306 0	0,170 7	3 267,4
52	0,531 5	0,295 6	1 881,4	94	0,302 7	0,168 9	3 303,8
53	0,522 9	0,291 8	1 912,3	95	0,299 4	0,167 1	3 340,1
54	0,514 6	0,287 1	1 943,4	96	0,296 2	0,165 3	3 376,5
55	0,506 4	0,282 6	1 974,5	97	0,293 0	0,163 5	3 413,0
56	0,498 5	0,278 2	2 006,2	98	0,289 9	0,161 8	3 449,6
57	0,490 7	0,273 8	2 037,8	99	0,286 8	0,160 0	3 486,3
58	0,483 2	0,269 6	2 069,5	100	0,283 8	0,158 4	3 523,0
59	0,475 9	0,265 6	2 101,3	101	0,282	0,157	3 546
60	0,468 8	0,261 6	2 133,3	102	0,279	0,156	3 584
61	0,461 8	0,257 7	2 165,4	103	0,276	0,154	3 623
62	0,455 0	0,253 9	2 198,0	104	0,273	0,152	3 663
63	0,448 3	0,250 2	2 230,7	105	0,270	0,151	3 704
64	0,441 8	0,246 5	2 263,4	106	0,267	0,149	3 745
65	0,435 5	0,243 0	2 296,4	107	0,264	0,147	3 788
66	0,429 3	0,239 6	2 329,4	108	0,262	0,146	3 817
67	0,423 3	0,236 2	2 362,5	109	0,259	0,144	3 861
68	0,417 4	0,232 9	2 395,7	110	0,256	0,143	3 906
69	0,411 7	0,229 7	2 429,1	120	0,232	0,130	4 310
70	0,406 1	0,226 6	2 462,6	130	0,212	0,118	4 717
71	0,400 6	0,223 5	2 496,3	140	0,196	0,109	5 102
72	0,395 2	0,220 5	2 530,2	150	0,184	0,103	5 435
73	0,390 0	0,217 6	2 564,2	160	0,178	0,099	5 618
74	0,384 9	0,214 8	2 598,2	170	0,166	0,093	6 024
75	0,379 9	0,212 0	2 632,5	180	0,155	0,087	6 452
76	0,375 0	0,209 3	2 666,7	190	0,146	0,082	6 849
77	0,370 2	0,206 6	2 701,2	200	0,139	0,078	7 194
78	0,365 5	0,204 0	2 735,7	210	0,134	0,075	7 463
79	0,361 0	0,201 4	2 770,4	220	0,129	0,072	7 752
80	0,356 5	0,198 9	2 805,3	225	0,128	0,071	7 813
81	0,352 1	0,196 5	2 840,3				

1.8.2. Динамическая и кинематическая вязкость воды при разных температурах и давлениях

Обозначения: t — температура, °С; η — динамическая вязкость, мПа · с; ν — кинематическая вязкость, $м^2 \cdot с^{-1} \cdot 10^{-6}$.

t	Значения η и ν при давлении, МПа									
	0,1		5		10		20		30	
	η	ν	η	ν	η	ν	η	ν	η	ν
0	1,792	1,792	1,781	1,776	1,770	1,761	1,748	1,731	1,726	1,702
10	1,307	1,307	1,301	1,299	1,296	1,290	1,289	1,276	1,281	1,266
20	1,002*	1,004	1,001	1,001	1,000	0,997	0,998	0,991	0,995	0,984
30	0,797	0,801	0,797	0,799	0,798	0,798	0,798	0,795	0,800	0,792
40	0,653	0,658	0,653	0,657	0,654	0,656	0,656	0,656	0,658	0,655
50	0,546	0,553	0,547	0,553	0,549	0,553	0,552	0,554	0,555	0,555
60	0,466	0,474	0,468	0,475	0,469	0,475	0,472	0,476	0,476	0,478
70	0,404	0,413	0,406	0,414	0,408	0,415	0,411	0,418	0,416	0,420
80	0,355	0,365	0,358	0,367	0,361	0,370	0,366	0,373	0,372	0,377
90	0,315	0,326	0,319	0,329	0,324	0,334	0,330	0,339	0,337	0,345
100	0,282	0,292	0,287	0,299	0,293	0,304	0,301	0,311	0,309	0,318
200	...	...	0,139	0,161	0,141	0,162	0,145	0,165	0,149	0,169
300	...	...	...	...	0,094	0,132	0,096	0,131	0,099	0,132
400	...	...	...	...	...	...	...	...	0,043	0,130

* Абсолютная величина, предложенная Национальным бюро стандартов США (NBS) для целей калибровки.

1.8.3. Относительная вязкость воды при высоких давлениях

Давление, МПа	Вязкость при температуре, °С			Давление, МПа	Вязкость при температуре, °С		
	0	30	75		0	30	75
0,1	1,000	(0,488)	(0,222)	600	1,347	0,786	0,367
100	0,921	0,514	0,239	800	...	0,923	0,445
200	0,957	0,550	0,258	1 000	...	1,058	...
400	1,111	0,658	0,302				

1.9. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

1.9.1. Поверхностное натяжение воды на границе с воздухом

Обозначения: σ — поверхностное натяжение, мН · м$^{-1}$ (дин · см$^{-1}$, эрг · см$^{-2}$); t — температура, °С.

t	σ	t	σ	t	σ	t	σ
—8	76,96*	13	73,78	23	72,28	45	68,73
—5	76,40*	14	73,64	24	72,12	50	67,90
0	75,62	15	73,48	25	71,96	60	66,17
5	74,90	16	73,34	26	71,80	70	64,41
6	74,76	17	73,20	27	71,64	80	62,60
7	74,62	18	73,05	28	71,47	90	60,74
8	74,48	19	72,89	29	71,31	100	58,84
9	74,34	20	72,75	30	71,15	110	56,89
10	74,20	21	72,60	35	70,35	120	54,89
11	74,07	22	72,44	40	69,55	130	52,84
12	73,92						

* Приводятся данные для переохлажденной воды.

1.9.2. Поверхностное натяжение воды на границе с органическими жидкостями

Обозначения: t — температура, °С; σ — поверхностное натяжение, мН · м$^{-1}$.

Органическая жидкость	Формула	t	σ
Анилин	$C_6H_5NH_2$	30	5,7
Ацетофенон	$C_6H_5COCH_3$	25	12,1
Бензил хлористый (α-хлортолуол)	$C_6H_5CH_2Cl$	25	27,1
Бензин	...	20	~48
Бензол	C_6H_6	25	34,1
Бутилбензол	$C_6H_5C_4H_9$	25	38,3
Гексан	C_6H_{14}	30	50,7
Гептан	C_7H_{16}	25	50,8
Декан	$C_{10}H_{22}$	30	50,7
1,2-Дибромэтан	$BrCH_2CH_2Br$	20	37,2
N, N-Диметиланилин	$C_6H_5N(CH_3)_2$	25	25,6
Изооктан	C_8H_{18}	25	49,3
Керосин	...	20	48,3
Кислоты			
изовалериановая (3-метилбутановая)	$(CH_3)_2CHCH_2COOH$	20	2,7
каприловая (октановая)	$CH_3(CH_2)_6COOH$	18	8,2
капроновая (гексановая)	$CH_3(CH_2)_4COOH$	20	5,2
лауриновая (додекановая)	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	60	10,5
олеиновая (*цис*-9-октадеценовая)	$C_{17}H_{33}COOH$	20	15,7
ундециленовая (10-гендеценовая)	$C_{10}H_{19}COOH$	25	10,1
энантовая (гептановая)	$CH_3(CH_2)_5COOH$	20	6,6
Масла			
оливковое	...	20	18,2
парафиновое	...	25	52,5
хлопковое	...	30	20,8
эвкалиптовое	...	30	16,1
Нитробензол	$C_6H_5NO_2$	30	23,9
Октан	C_8H_{18}	25	50,2
Пропилбензол	$C_6H_5C_3H_7$	25	40,0
Спирты			
амиловый (1-пентанол)	$C_4H_9CH_2OH$	30	4,1
бутиловый (1-бутанол)	$C_3H_7CH_2OH$	25	1,8
изоамиловый (3-метил-1-бутанол)	$C_4H_9CH_2OH$	20	5,4
изобутиловый (2-метил-1-пропанол)	$C_3H_7CH_2OH$	27	1,9
октиловый (1-октанол)	$C_7H_{15}CH_2OH$	30	9,0
ундециловый (1-ундеканол)	$C_{10}H_{21}CH_2OH$	25	8,0
Тетралин (1, 2, 3, 4-тетрагидронафталин)	$C_{10}H_{12}$	25	38,6
Толуол	$C_6H_5CH_3$	25	35,7
Углерод четыреххлористый	CCl_4	25	43,4
Уксусный ангидрид	$(CH_3CO)_2O$	30	3,6
Фурфурол	C_4H_3OCHO	30	5,1
Хинолин	C_9H_7N	30	2,9
Хлорбензол	C_6H_5Cl	25	37,9
Хлороформ	$CHCl_3$	30	31,4
Циклогексан	C_6H_{12}	20	51,0

28724
Научно-техническая
библиотека

Продолжение

Органическая жидкость	Формула	t	σ
Этилбензол	$C_6H_5C_2H_5$	30	38,3
Эфиры			
бензойнобензиловый (бензилбензоат)	$C_6H_5COOCH_2C_6H_5$	30	23,8
бензойнометиловый (метилбензоат)	$C_6H_5COOCH_3$	30	16,1
валериановоамиловый (пентилпентаноат)	$C_4H_9COOC_5H_{11}$	30	21,1
диэтиловый (этоксиэтан)	$(C_2H_5)_2O$	30	11,1
каприновоэтиловый (этилкапринат)	$CH_3(CH_2)_8COOC_2H_5$	60	22,0
капроновоэтиловый (этилкапроат)	$CH_3(CH_2)_4COOC_2H_5$	30	21,1
лауриновоэтиловый (этиллаурат)	$CH_3(CH_2)_{10}COOC_2H_5$	60	25,0
масляноамиловый (амилбутират)	$C_3H_7COOC_5H_{11}$	30	21,9
маслянoэтиловый (этилбутират)	$C_3H_7COOC_2H_5$	30	13,3
пальмитиновоэтиловый (этилпальмитат)	$C_{15}H_{31}COOC_2H_5$	60	26,5
салициловоамиловый (амилсалицилат)	$HOC_6H_4COOC_5H_{11}$	30	29,8
салициловометиловый (метилсалицилат)	$HOC_6H_4COOCH_3$	30	22,3
уксусноамиловый (амилацетат)	$CH_3COOC_5H_{11}$	30	12,0
уксуснобензиловый (бензилацетат)	$CH_3COOCH_2C_6H_5$	30	15,1
уксускобутиловый (бутилацетат)	$CH_3COOC_4H_9$	25	14,5
уксусноэтиловый (этилацетат)	$CH_3COOC_2H_5$	25	6,8
этилнокиловый (этоксиконат)	$C_2H_5OC_8H_{18}$	20	23,9

1.10. ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ВОДЫ ПО ОТНОШЕНИЮ К ВОЗДУХУ

1.10.1. Показатель преломления воды при длине волны 589,3 нм (*D*-линия натрия) и различных температурах

Обозначения: t — температура, °С; n — показатель преломления.

t	n	t	n	t	n
10	1,333 7	40	1,330 5	75	1,324 0
15	1,333 4	45	1,329 8	80	1,322 9
20	1,333 0	50	1,328 9	85	1,321 7
25	1,332 5	60	1,327 2	90	1,320 5
30	1,331 9	65	1,326 2	100	1,317 8
35	1,331 2	70	1,325 1		

1.10.2. Показатель преломления воды для разных длин волн при температуре 20° С

Обозначения: λ — длина волны, км; n — показатель преломления.

λ	n	λ	n	λ	n
1 256,0	1,321 0	589,3	1,333 0	480,0	1,337 4
670,8	1,330 8	546,1	1,334 5	404,7	1,342 8
656,3	1,331 1	508,6	1,336 0	303,4	1,358 4
643,8	1,331 4	486,1	1,337 1	214,4	1,403 2

1.11. УПРУГОСТЬ ПАРА, ПЛОТНОСТЬ И УДЕЛЬНЫЙ ОБЪЕМ ВОДЫ

1.11.1. Упругость пара над льдом

Обозначения: t — температура, °С; p — упругость пара, 10^2Па.

t	p	t	p	t	p
—100	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$	—20	1,035	—8	3,101
—90	$9{,}3 \cdot 10^{-5}$	—18	1,252	—7	3,382
—80	$5{,}3 \cdot 10^{-4}$	—15	1,655	—6	3,686
—70	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	—14	1,815	—5	4,017
—60	$10{,}8 \cdot 10^{-3}$	—13	1,986	—4	4,373
—50	$3{,}95 \cdot 10^{-2}$	—12	2,176	—3	4,757
—40	$12{,}88 \cdot 10^{-2}$	—11	2,380	—2	5,173
—30	0,381 2	—10	2,600	—1	5,622
—25	0,635	—9	2,841	0	6,105

1.11.2. Плотность, удельный объем воды и упругость пара при разных температурах

Обозначения: t — температура, °С; ρ — плотность, кг/м^3; v — удельный объем, 10^{-3} м^3/кг; p — упругость пара, 10^2 Па.

Значения величин при температурах ниже 0° С приводятся для переохлажденной воды.

t	ρ	v	p	t	ρ	v	p
—10	998,12	1,001 88	2,865	2	999,94	1,000 06	7,058
—9	998,40	1,001 60	3,101	3	999,96	1,000 04	7,579
—8	998,66	1,001 34	3,352	4	999,97	1,000 03	8,134
—7	998,89	1,001 11	3,620	5	999,96	1,000 04	8,723
—6	999,09	1,000 91	3,908	6	999,94	1,000 06	9,350
—5	999,27	1,000 73	4,212	7	999,90	1,000 10	10,016
—4	999,42	1,000 58	4,546	8	999,85	1,000 15	10,726
—3	999,55	1,000 45	4,897	9	999,78	1,000 22	11,478
—2	999,67	1,000 33	5,274	10	999,70	1,000 30	12,278
—1	999,76	1,000 24	5,677	11	999,60	1,000 40	13,119
0	999,84	1,000 16	6,105	12	999,49	1,000 51	14,03
1	999,90	1,000 10	6,567	13	999,37	1,000 63	14,97

Продолжение

t	ρ	v	p	t	ρ	v	p
14	999,24	1,000 76	15,99	100	958,35	1,043 46	1 013,2
15	999,10	1,000 90	17,05	110	951,0	1,051 5	1 433
16	998,94	1,001 06	18,17	120	943,4	1,060 1	1 985
17	998,77	1,001 23	19,37	130	935,3	1,069 3	2 701
18	998,59	1,001 41	20,64	140	926,4	1,079 4	3 614
19	998,40	1,001 60	21,97	150	917,3	1,090 2	4 761
20	998,20	1,001 80	23,38	160	907,5	1,101 9	6 181
21	997,99	1,002 01	24,86	170	897,3	1,114 5	7 921
22	997,77	1,002 24	26,44	180	886,6	1,127 9	10 026
23	997,53	1,002 47	28,09	190	875	1,142 9	12 549
24	997,29	1,002 71	29,84	200	865	1,156 3	15 544
25	997,04	1,002 97	31,68	210	850	1,177	19 073
26	996,78	1,003 23	33,61	220	837	1,195	23 192
27	996,51	1,003 50	35,65	230	823	1,215	27 968
28	996,23	1,003 78	37,80	240	809	1,236	33 465
29	995,94	1,004 08	40,05	250	799	1,251	39 754
30	995,64	1,004 38	42,42	260	782	1,279	46 913
35	994,03	1,006 01	56,24	270	766	1,306	55 010
40	992,21	1,007 85	73,75	280	750	1,334	64 133
45	990,21	1,009 88	95,83	290	730	1,369	74 392
50	988,04	1,012 10	123,3	300	710	1,408	85 903
55	985,70	1,014 51	157,3	310	686	1,458	98 690
60	983,21	1,017 08	199,2	320	662	1,510	112 906
65	980,56	1,019 82	250,0	330	637	1,570	128 672
70	977,78	1,022 73	311,6	340	607	1,646	146 110
75	974,86	1,025 79	385,4	350	573	1,746	165 322
80	971,80	1,029 02	473,4	360	527	1,898	186 508
85	968,62	1,032 40	578,1	370	454	2,202	210 238
90	965,31	1,036 02	701,0	374	327	3,06	220 604
95	961,89	1,039 62	845,1				

1.12. ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ ВОДЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ДАВЛЕНИЯХ

1.12.1. Давление в паскалях

Обозначения: *p* — давление, 10^2 Па; *t* — температура, °С.

p	t	p	t	p	t
900	96,7	960	98,5	1 020	100,2
910	97,0	970	98,8	1 030	100,5
920	97,3	980	99,1	1 040	100,7
930	97,6	990	99,4	1 050	101,0
940	97,9	1 000	99,6	1 060	101,3
950	98,2	1 010	99,9	1 070	101,6

1.12.2. Давление в мегапаскалях

Обозначения: p — давление, 10^{-1} МПа; t — температура, °С.

p	t	p	t	p	t
1	99,7	15	198,2	65	283
2	120,3	16	201,3	70	288
3	133,4	17	204,2	75	293
4	143,5	18	207,0	80	297
5	151,7	19	210,2	85	301
6	158,7	20	212,3	90	305
7	164,8	25	224	95	309
8	170,3	30	236	100	313
9	175,2	35	244	110	320
10	179,7	40	252	120	327
11	183,8	45	259	130	333
12	187,8	50	266	140	339
13	191,5	55	272	150	344
14	195,0	60	277	160	350

1.12.3. Давление в миллиметрах ртутного столба

Обозначения: p — давление, мм рт. ст., t — температура, °С.

p	t	p	t	p	t
680	96,9	720	98,5	760	100,0
685	97,1	725	98,7	765	100,2
690	97,3	730	98,9	770	100,4
695	97,5	735	99,1	775	100,6
700	97,7	740	99,3	780	100,7
705	97,9	745	99,5	785	100,9
710	98,1	750	99,6	790	101,1
715	98,3	755	99,8	800	101,5

1.12.4. Давление в физических атмосферах

Обозначения: p — давление, атм (1 атм = 101 325 Па); t — температура, °С.

p	t	p	t	p	t	p	t
1	100	6	159,2	11	184,5	16	201,9
2	120,6	7	165,3	12	188,4	17	205,0
3	133,9	8	170,8	13	192,1	18	207,6
4	144,0	9	175,8	14	195,5	19	210,3
5	152,2	10	180,3	15	198,9	20	213,0

1.12.5. Давление в технических атмосферах

Обозначения: p — давление, ат (1 ат = 1 кгс/см² = 98 066,5 Па); t — температура, °С.

p	t	p	t	p	t	p	t
1	99,1	8	169,6	18	206,1	70	287
2	119,6	9	174,5	19	208,8	80	296
3	132,9	10	179,0	20	211,4	90	304
4	142,9	12	187,1	30	235	100	312
5	151,1	14	194,1	40	251	120	326
6	158,4	15	197,4	50	265	140	338
7	164,2	16	200,4	60	276	160	348

1.13. КОЭФФИЦИЕНТЫ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ВОДЫ И ВОДЯНОГО ПАРА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Коэффициенты теплопроводности воды расположены выше, коэффициенты теплопроводности перегретого пара — ниже ломаной линии.

Температура, °С	Коэффициент теплопроводности λ, 10^2Вт/(м · К), при давлении, МПа											
	на линии насыщения		0,1	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0
	вода	пар										
0	55,1	...	55,1	55,1	55,2	55,2	55,4	55,5	55,6	55,8	56,1	56,3
10	57,5	...	57,5	57,5	57,6	57,7	57,8	57,9	58,2	58,4	58,6	59,0
20	59,9	...	59,9	59,9	60,0	60,1	60,2	60,4	60,6	60,8	61,1	61,4
30	61,8	...	61,8	61,8	61,9	62,0	62,1	62,2	62,5	62,8	63,0	63,4
40	63,4	...	63,4	63,4	63,5	63,6	63,7	63,8	64,1	64,4	64,7	65,0
50	64,8	...	64,8	64,8	64,9	65,0	65,1	65,2	65,5	65,7	65,9	66,3
60	65,9	...	65,9	65,9	66,1	66,2	66,3	66,4	66,6	66,9	67,1	67,5
70	66,8	...	66,8	66,8	66,9	67,0	67,1	67,2	67,5	67,8	68,0	68,4
80	67,5	...	67,5	67,5	67,6	67,7	67,8	67,9	68,2	68,5	68,7	69,1
90	68,0	...	68,0	68,0	68,2	68,3	68,4	68,5	68,7	69,1	69,3	69,7
100	68,3	2,37	2,37	68,4	68,5	68,6	68,7	69,0	69,2	69,5	69,8	70,1
110	68,5	2,49	2,47	68,5	68,6	68,7	69,0	69,2	69,4	69,8	70,0	70,4
120	68,6	2,59	2,57	68,6	68,7	68,8	69,1	69,3	69,7	70,0	70,4	70,7
130	68,6	2,69	2,66	68,6	68,7	68,8	69,1	69,3	69,7	70,0	70,4	70,8

Продолжение

Температура, °С	Коэффициент теплопроводности λ, 10^2 Вт/(м · К), при давлении, МПа											
	на линии насыщения		0,1	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0
	вода	пар										
140	68,5	2,79	2,76	68,5	68,6	68,8	69,1	69,3	69,7	70,0	70,4	70,7
150	68,4	2,88	2,84	68,4	68,6	68,8	69,1	69,3	69,5	69,9	70,2	70,7
160	68,3	3,01	2,94	68,3	68,4	68,5	68,7	69,0	69,3	69,7	70,1	70,5
170	67,9	3,13	3,04	67,9	68,0	68,3	68,5	68,7	69,1	69,4	69,8	70,1
180	67,5	3,27	3,15	67,5	67,6	67,8	68,0	68,3	68,6	69,0	69,3	69,8
190	67,0	3,42	3,26	67,0	67,1	67,3	67,6	67,8	68,2	68,5	69,0	69,4
200	66,3	3,55	3,35	66,3	66,5	66,8	67,0	67,2	67,6	67,9	68,4	69,0
210	65,5	3,72	3,47	65,5	65,7	65,9	66,2	66,5	67,0	67,5	67,8	68,3
220	64,5	3,90	3,57	3,80	64,8	65,0	65,2	65,6	66,1	66,5	67,1	67,7
230	63,7	4,09	3,68	3,94	63,8	64,1	64,3	64,7	65,1	65,7	66,2	66,8
240	62,8	4,29	3,77	4,00	62,8	63,0	63,3	63,6	64,2	64,8	65,4	65,9
250	61,8	4,51	3,87	4,09	4,50	61,8	62,0	62,5	63,0	63,6	64,2	64,8
260	60,5	4,80	3,99	4,20	4,57	60,6	60,8	61,2	61,8	62,3	62,9	63,6
270	59,0	5,10	4,11	4,32	4,68	59,0	59,3	59,8	60,5	61,2	61,2	62,5
280	57,5	5,49	4,21	4,42	4,75	5,25	57,6	58,2	58,8	59,5	60,4	61,2
290	55,8	5,83	4,31	4,52	4,85	5,21	55,8	56,3	57,0	57,8	58,7	59,7
300	54,0	6,27	4,42	4,59	4,92	5,35	5,98	54,2	55,0	55,8	56,5	57,2
310	52,3	6,84	4,55	4,75	5,05	5,45	6,01	6,80	53,3	54,1	54,9	55,7
320	50,6	7,51	4,66	4,86	5,15	5,52	6,05	6,72	51,3	52,5	53,4	54,1
330	48,3	8,26	4,77	4,95	5,31	5,61	6,09	6,71	48,8	50,5	51,5	52,5
340	45,7	9,30	4,88	5,07	5,35	5,70	6,14	6,71	45,7	48,1	49,5	50,8
350	43,0	10,7	5,00	5,16	5,43	5,77	6,20	6,71	8,88	45,2	47,3	48,7
360	39,5	12,8	5,10	5,27	5,54	5,86	6,27	6,76	8,61	41,2	44,5	46,4
370	33,7	17,1	5,23	5,40	5,65	5,97	6,35	6,80	8,16	12,3	40,5	43,7
380	...	...	5,36	5,51	5,76	6,07	6,44	6,87	8,37	11,1	32,1	40,1
390	...	...	5,49	5,64	5,87	6,16	6,53	6,95	8,34	10,6	17,1	34,8
400	...	...	5,59	5,75	5,98	6,26	6,62	6,99	8,28	10,3	14,2	25,7
410	...	...	5,71	5,86	6,09	6,37	6,70	7,07	8,28	10,3	13,0	20,0
420	...	...	5,83	5,99	6,22	6,49	6,80	7,16	8,30	9,92	12,4	16,9
430	...	...	5,95	6,11	6,32	6,59	6,89	7,25	8,32	9,83	12,0	15,3
440	...	...	6,08	6,23	6,44	6,71	6,99	7,34	8,37	9,75	11,7	14,4
450	...	...	6,20	6,35	6,56	6,84	7,09	7,42	8,41	9,71	11,4	13,8
460	...	...	6,33	6,49	6,70	6,97	7,21	7,52	8,48	9,71	11,3	13,4
470	...	...	6,46	6,62	6,83	7,08	7,32	7,63	8,55	9,70	11,2	13,1
480	...	...	6,61	6,75	6,94	7,19	7,44	7,73	8,62	9,72	11,1	12,9
490	...	...	6,72	6,86	7,05	7,28	7,54	7,83	8,68	9,73	11,1	12,7
500	...	...	6,84	6,98	7,16	7,38	7,64	7,92	8,75	9,76	11,0	12,6

1.14. УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВОДЫ И ВОДЯНЫХ ПАРОВ

1.14.1. Удельная теплоемкость воды и водяного пара при

Значения теплоемкости воды расположены выше, теплоемкости пара — ниже

Температура, °С	Удельная теплоемкость c_p, кДж/(кг · К)							
	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
0	4,212	4,212	4,212	4,208	4,208	4,208	4,204	4,204
20	4,183	4,178	4,178	4,178	4,178	4,174	4,174	4,170
40	4,178	4,178	4,174	4,174	4,170	4,170	4,166	4,162
60	4,191	4,191	4,187	4,183	4,178	4,174	4,170	4,166
80	4,204	4,204	4,204	4,199	4,195	4,191	4,187	4,183
100	2,101	4,229	4,224	4,220	4,216	4,212	4,208	4,204
120	2,031	2,114	4,254	4,250	4,245	4,241	4,237	4,233
140	2,001	2,064	4,296	4,287	4,279	4,275	4,270	4,266
160	1,980	2,035	2,311	4,358	4,346	4,338	4,329	4,325
180	1,976	2,018	2,198	2,680	4,425	4,409	4,400	4,396
200	1,976	2,005	2,135	2,420	4,518	4,500	4,488	4,484
220	1,980	2,001	2,106	2,299	2,939	4,626	4,610	4,593
240	1,985	2,001	2,085	2,227	2,633	3,311	4,752	4,739
260	1,993	2,005	2,072	2,186	2,474	2,918	3,525	4,945
280	2,001	2,014	2,068	2,156	2,370	2,667	3,073	3,655
300	2,014	2,022	2,064	2,135	2,311	2,520	2,772	3,140
320	2,026	2,030	2,068	2,127	2,261	2,424	2,621	2,864
340	2,035	2,039	2,072	2,123	2,236	2,365	2,516	2,696
360	2,047	2,047	2,077	2,123	2,215	2,324	2,445	2,587
380	2,060	2,060	2,085	2,123	2,206	2,298	2,399	2,512
400	2,072	2,068	2,093	2,127	2,198	2,278	2,361	2,458
420	2,085	2,080	2,106	2,135	2,202	2,269	2,340	2,420
440	2,098	2,093	2,118	2,144	2,202	2,261	2,324	2,391
460	2,110	2,102	2,127	2,152	2,202	2,257	2,311	2,370
480	2,123	2,114	2,139	2,160	2,206	2,252	2,303	2,353
500	2,135	2,131	2,152	2,169	2,211	2,252	2,294	2,340

давлении до 20 МПа и температуре 0—500°С

ломаной линии.

при давлении МПа							
6,0	8,0	10,0	12,0	14,0	16,0	18,0	20,0
4,204	4,199	4,195	4,191	4,187	4,187	4,183	4,178
4,170	4,166	4,162	4,157	4,153	4,149	4,145	4,141
4,162	4,157	4,153	4,149	4,145	4,151	4,132	4,128
4,162	4,157	4,153	4,149	4,145	4,141	4,132	4,128
4,178	4,174	4,166	4,162	4,157	4,149	4,145	4,141
4,199	4,195	4,187	4,183	4,174	4,170	4,166	4,157
4,229	4,224	4,216	4,208	4,205	4,195	4,191	4,183
4,262	4,254	4,250	4,241	4,233	4,229	4,220	4,212
4,321	4,312	4,304	4,296	4,287	4,279	4,271	4,262
4,388	4,379	4,371	4,363	4,350	4,342	4,333	4,321
4,476	4,467	4,455	4,442	4,430	4,421	4,409	4,396
4,585	4,568	4,555	4,543	4,530	4,518	4,501	4,488
4,727	4,710	4,693	4,677	4,660	4,643	4,622	4,605
4,932	4,907	4,882	4,857	4,832	4,811	4,790	4,769
4,451	5,233	5,150	5,125	5,091	5,058	5,028	4,999
3,605	5,150	5,652	5,560	5,480	5,413	5,355	5,300
3,161	3,994	5,531	6,741	6,322	6,113	5,945	5,824
2,906	3,454	4,258	5,686	8,960	7,787	7,327	7,013
2,746	3,144	3,684	4,334	5,589	7.825	13,632	—
2,638	2,939	3,333	3,839	4,463	5,401	6,904	9,588
2,562	2,801	3,094	3,458	3,906	4,467	5,179	6,142
2,508	2,700	2,927	3,199	3,521	3,906	4,358	4,886
2,462	2,625	2,809	3,019	3,257	3,529	3,843	4,220
2,432	2,571	2,726	2,889	3,073	3,287	3,517	3,781
2,407	2,525	2,654	2,793	2,947	3,119	3,308	3,513
2,391	2,491	2,600	2,717	2,847	2,985	3,144	3,311

1.14.2. Удельная теплоемкость водяного пара при давлении

Давление, МПа	Удельная теплоемкость c_p, кДж/(кг · К),					
	520	540	560	580	600	620
0,1	2,152	2,165	2,181	2,194	2,206	2,219
0,5	2,165	2,177	2,190	2,202	2,215	2,227
1,0	2,181	2,194	2,206	2,215	2,227	2,240
2,0	2,219	2,227	2,236	2,244	2,252	2,261
3,0	2,257	2,261	2,265	2,273	2,278	2,286
4,0	2,294	2,294	2,299	2,303	2,303	2,307
5,0	2,336	2,332	2,332	2,332	2,328	2,332
6,0	2,378	2,370	2,365	2,361	2,357	2,357
7,0	2,420	2,407	2,399	2,391	2,382	2,382
8,0	2,466	2,449	2,432	2,420	2,412	2,407
9,0	2,512	2,487	2,470	2,453	2,441	2,432
10,0	2,562	2,529	2,508	2,487	2,470	2,458
11,0	2,613	2,575	2,546	2,520	2,499	2,483
12,0	2,663	2,613	2,583	2,554	2,529	2,512
13,0	2,717	2,654	2,621	2,592	2,558	2,537
14,0	2,771	2,709	2,663	2,629	2,595	2,566
15,0	2,830	2,759	2,705	2,667	2,629	2,596
16,0	2,889	2,809	2,746	2,705	2,663	2,625
17,0	2,952	2,864	2,793	2,742	2,696	2,654
18,0	3,014	2,914	2,839	2,780	2,726	2,679
19,0	3,081	2,973	2,885	2,822	2,763	2,713
20,0	3,153	3,031	2,935	2,864	2,801	2,746

до 20,0 МПа и температуре 520—740°С

при температуре, °С					
640	660	680	700	720	740
2,236	2,248	2,261	2,278	2,290	2,307
2,240	2,257	2,269	2,281	2,299	2,311
2,252	2,265	2,278	2,290	2,307	2,319
2,273	2,282	2,294	2,307	2,319	2,332
2,294	2,303	2,311	2,323	2,332	2,345
2,315	2,319	2,332	2,340	2,349	2,357
2,336	2,340	2,349	2,353	2,361	2,374
2,357	2,361	2,365	2,370	2,378	2,386
2,378	2,382	2,382	2,386	2,395	2,399
2,403	2,403	2,403	2,403	2,407	2,416
2,424	2,424	2,420	2,420	2,424	2,428
2,449	2,445	2,441	2,441	2,441	2,441
2,474	2,466	2,458	2,458	2,458	2,458
2,495	2,487	2,479	2,474	2,470	2,470
2,520	2,507	2,499	2,491	2,487	2,487
2,545	2,529	2,520	2,512	2,504	2,499
2,571	2,554	2,537	2,529	2,520	2,516
2,596	2,575	2,558	2,546	2,537	2,529
2,621	2,595	2,579	2,566	2,554	2,546
2,646	2,617	2,600	2,583	2,571	2,562
2,675	2,646	2,621	2,604	2,587	2,579
2,705	2,671	2,642	2,621	2,604	2,592

1.14.3. Удельная теплоемкость водяного пара при давлении

Давление, МПа	Удельная теплоемкость c_p, кДж/(кг · К)								
	400	420	440	460	480	500	520	540	560
21,0	6,824	5,204	4,434	3,931	3,622	3,400	3,224	3,086	2,985
22,0	7,645	5,581	4,668	4,095	3,739	3,488	3,295	3,144	3,035
23,0	8,683	6,050	4,919	4,270	3,864	3,580	3,370	3,207	3,090
24,0	10,082	6,590	5,196	4,459	3,993	3,676	3,446	3,274	3,144
25,0	11,911	7,113	5,493	4,660	4,137	3,776	3,525	3,341	3,199
26,0	14,545	7,804	5,828	4,878	4,283	3,881	3,609	3,408	3,253
27,0	18,623	8,625	6,201	5,108	4,438	3,990	3,684	3,475	3,308
28,0	23,701	9,567	6,611	5,342	4,584	4,095	3,768	3,546	3,366
29,0	28,608	10,685	7,071	5,602	4,752	4,212	3,856	3,617	3,421
30,0	28,869	12,024	7,561	5,870	4,932	4,333	3,944	3,684	3,475
31,0	...	...	8,055	6,184	5,120	4,459	4,036	3,756	3,538
32,0	...	...	8,579	6,502	5,321	4,597	4,128	3,827	3,596
33,0	...	...	9,123	6,833	5,531	4,735	4,229	3,902	3,659
34,0	...	...	9,680	7,176	5,753	4,882	4,333	3,977	3,722
35,0	...	...	10,232	7,524	5,983	5,032	4,438	4,061	3,781
36,0	...	...	...	7,875	6,222	5,196	4,547	4,141	3,852
37,0	...	...	...	8,235	6,469	5,363	4,664	4,224	3,923
38,0	...	...	...	8,575	6,720	5,535	4,871	4,312	3,990
39,0	...	...	...	8,889	6,967	5,711	4,903	4,392	4,057
40,0	...	...	...	9,148	7,210	5,895	5,028	4,480	4,120

выше 20,0 МПа и температуре 400—740°С

при температуре, °С								
580	600	620	640	660	680	700	720	740
2,906	2,834	2,776	2,730	2,693	2,667	2,642	2,621	2,608
2,952	2,876	2,809	2,759	2,721	2,688	2,663	2,642	2,625
2,994	2,910	2,839	2,784	2,742	2,709	2,684	2,659	2,642
3,040	2,947	2,872	2,813	2,772	2,734	2,700	2,675	2,659
3,090	2,994	2,914	2,847	2,797	2,755	2,721	2,695	2,675
3,140	3,040	2,952	2,876	2,818	2,780	2,742	2,713	2,692
3,186	3,081	2,985	2,910	2,847	2,801	2,763	2,730	2,705
3,232	3,119	3,023	2,943	2,876	2,826	2,784	2,751	2,726
3,278	3,161	3,060	2,977	2,901	2,847	2,805	2,772	2,742
3,324	3,203	3,098	3,006	2,931	2,872	2,826	2,788	2,759
3,375	3,245	3,136	3,040	2,956	2,897	2,847	2,809	2,776
3,425	3,287	3,174	3,073	2,985	2,922	2,872	2,830	2,793
3,479	3,328	3,207	3,102	3,019	2,952	2,893	2,847	2,809
3,529	3,375	3,245	3,136	3,048	2,977	2,918	2,868	2,830
3,580	3,416	3,282	3,169	3,077	3,002	2,939	2,889	2,847
3,630	3,462	3,316	3,203	3,107	3,027	2,960	2,906	2,864
3,684	3,504	3,358	3,236	3,136	3,052	2,985	2,931	2,885
3,743	3,555	3,400	3,274	3,165	3,081	3,010	2,952	2,901
3,802	3,601	3,441	3,308	3,199	3,107	3,035	2,973	2,918
3,856	3,655	3,488	3,345	3,228	3,136	3,061	2,994	2,939

1.15. УДЕЛЬНЫЙ ОБЪЕМ, МАССА 1 м^3 ВОДЯНОГО ПАРА, ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЕ И ТЕПЛОТА ПАРООБРАЗОВАНИЯ

1.15.1. Насыщенный водяной пар

Обозначения: t — температура , °C; p — давление, 10^{-1} МПа; v — удельный объем сухого пара, м^3/кг; γ — масса 1 м^3 сухого пара, кг; i' — теплосодержание жидкости, кДж/кг; i'' — теплосодержание сухого пара, кДж/кг; r — скрытая теплота парообразования, кДж/кг.

t	p	v	γ	i'	i''	r
0	0,006 1	206,3	0,004 85	0	2 500,8	2 500,8
5	0,008 7	147,2	0,006 80	20,9	2 509,9	2 489,0
10	0,012 3	107,4	0,009 40	41,9	2 519,2	2 477,3
15	0,017 1	78,0	0,012 8	63	2 529	2 466
20	0,023 3	57,8	0,017 3	84	2 537	2 453
25	0,031 7	43,4	0,023 0	104	2 545	2 441
30	0,042 5	32,9	0,030 4	125	2 553	2 428
35	0,056 2	25,2	0,039 6	146	2 566	2 420
40	0,073 7	19,6	0,051 2	167	2 574	2 407
45	0,095 8	15,3	0,065 4	188	2 583	2 395
50	0,124	12,08	0,083 1	209	2 591	2 382
55	0,158	9,54	0,104	230	2 600	2 370
60	0,199	7,68	0,130	251	2 608	2 357
65	0,250	6,20	0,161	272	2 617	2 345
70	0,312	5,05	0,198	293	2 625	2 332
75	0,385	4,13	0,242	314	2 633	2 319
80	0,474	3,41	0,293	335	2 642	2 307
85	0,579	2,83	0,354	356	2 650	2 294
90	0,701	2,36	0,424	377	2 659	2 282
95	0,845	1,98	0,505	398	2 667	2 269
100	1,013	1,67	0,598	419	2 675	2 256
105	1,21	1,42	0,705	440	2 684	2 244
110	1,43	1,21	0,826	461	2 688	2 227
115	1,67	1,04	0,965	485	2 700	2 215
120	1,99	0,982	1,121	503	2 705	2 202
125	2,32	0,770	1,30	523	2 713	2 190
130	2,69	0,668	1,50	548	2 721	2 173
135	3,13	0,582	1,72	566	2 726	2 160
140	3,62	0,509	1,97	590	2 734	2 144
145	4,16	0,446	2,24	611	2 742	2 131
150	4,76	0,393	2,55	632	2 746	2 114
160	6,18	0,307	3,26	678	2 759	2 081
170	7,92	0,243	4,12	716	2 768	2 052
180	10,0	0,194	5,16	766	2 780	2 014
190	12,6	0,156	6,39	808	2 788	1 980
200	15,6	0,127	7,86	850	2 793	1 943
210	19,1	0,104	9,59	896	2 797	1 901
220	23,2	0,086	11,6	942	2 801	1 859
230	27,9	0,071 5	14,0	992	2 805	1 813
240	33,4	0,059 7	16,8	1 038	2 805	1 767
250	39,8	0,050 1	20,0	1 084	2 801	1 717
260	47,0	0,042 2	23,7	1 135	2 797	1 662

Продолжение

t	*p*	*v*	γ	*i'*	*i''*	*r*
270	55,0	0,035 6	28,1	1 185	2 788	1 603
280	64,2	0,030 1	33,2	1 235	2 780	1 545
290	74,4	0,025 5	39,2	1 289	2 767	1 478
300	85,9	0,021 6	46,2	1 344	2 747	1 403
310	99,0	0,018 3	54,6	1 403	2 726	1 323
320	113	0,015 5	65	1 461	2 700	1 239
330	128	0,013 0	77	1 528	2 667	1 139
340	146	0,010 8	93	1 595	2 621	1 026
350	166	0,008 81	114	1 670	2 562	892
360	186	0,006 94	144	1 763	2 483	720
370	211	0,004 93	203	1 892	2 332	440
374	220,8	0,003 47	288	2 031	2 144	113

1.15.2. Перегретый водяной пар

Давление, МПа·10⁻¹	Теплосодержание, кДж/кг, при температуре, °С								
	100	120	140	160	180	200	300	400	500
1	2 676,6	2 715,8	2 754,7	2 793,2	2 833,0	2 872,0	3 074,0	3 274,3	3 484,1
2	...	2 711,5	2 748,1	2 787,5	2 827,0	2 867,5	3 071,0	3 273,5	3 483,7
3	...	...	2 739,5	2 781,2	2 822,2	2 862,7	3 068,0	3 272,2	3 483,3
4	...	...	...	2 775,5	2 816,5	2 857,7	3 064,5	3 271,0	3 482,8
5	...	...	...	2 767,0	2 810,5	2 852,5	3 061,0	3 270,1	3 482,5
6	...	...	...	...	2 805,0	2 844,2	3 058,5	3 268,5	3 482,1
7	...	...	...	...	2 801,2	2 841,5	3 056,0	3 267,2	3 481,4
8	...	...	...	...	2 792,2	2 838,2	3 053,5	3 265,9	3 480,7
9	...	...	...	...	2 785,5	2 832,5	3 051,0	3 264,6	3 479,9
10	...	...	...	...	2 778,0	2 827,0	3 048,5	3 263,2	3 479,1
20	...	...	...	...	...	...	3 022,0	3 250,0	3 471,7
30	...	...	...	...	...	...	2 990,5	3 234,5	3 465,0
40	...	...	...	...	...	...	2 958,5	3 218,0	3 456,7
50	...	...	...	...	...	...	2 926,0	3 202,5	3 448,5
100	...	...	...	...	...	...	...	3 113,0	3 396,5

1.16. СКОРОСТЬ УЛЬТРАЗВУКА В ВОДЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Обозначения: *t* — температура, °С; *c* — скорость ультразвука, м/с.

t	*c*	*t*	*c*	*t*	*c*
0	1 402,74	3	1 417,32	6	1 430,92
1	1 407,71	4	1 421,96	7	1 435,24
2	1 412,57	5	1 426,50	8	1 439,46

Продолжение

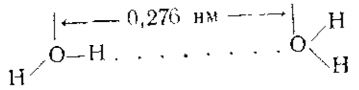
t	*c*	*t*	*c*	*t*	*c*
9	1 443,58	40	1 529,18	71	1 555,27
10	1 447,59	41	1 530,80	72	1 555,37
11	1 451,51	42	1 532,37	73	1 555,44
12	1 455,34	43	1 533,88	74	1 555,47
13	1 459,07	44	1 535,33	75	1 555,45
14	1 462,70	45	1 536,72	76	1 555,40
15	1 466,75	46	1 538,06	77	1 555,31
16	1 469,70	47	1 539,34	78	1 555,18
17	1 473,07	48	1 540,57	79	1 555,02
18	1 476,35	49	1 541,74	80	1 554,81
19	1 479,55	50	1 542,87	81	1 554,57
20	1 482,66	51	1 543,93	82	1 554,30
21	1 485,69	52	1 544,95	83	1 553,98
22	1 488,63	53	1 545,92	84	1 553,63
23	1 491,50	54	1 546,83	85	1 553,25
24	1 494,29	55	1 547,70	86	1 552,82
25	1 497,00	56	1 548,51	87	1 552,37
26	1 499,64	57	1 549,28	88	1 551,88
27	1 502,20	58	1 550,00	89	1 551,35
28	1 504,68	59	1 550,68	90	1 550,79
29	1 507,10	60	1 551,30	91	1 550,19
30	1 509,44	61	1 551,88	92	1 549,58
31	1 511,71	62	1 552,42	93	1 548,92
32	1 513,91	63	1 552,91	94	1 548,23
33	1 516,05	64	1 553,35	95	1 547,50
34	1 518,12	65	1 553,76	96	1 546,75
35	1 520,12	66	1 554,11	97	1 545,96
36	1 522,06	67	1 554,43	98	1 545,14
37	1 523,93	68	1 554,70	99	1 544,29
38	1 525,74	69	1 554,93	100	1 543,41
39	1 527,49	70	1 555,12		

1.17. СТРУКТУРА ВОДЫ

1.17.1. Водородные связи

1.17.1.1. Водородные связи в воде

Молекулы воды, находящейся в жидком состоянии, представляющие собой постоянные диполи, могут комбинироваться в надмолекулярные агрегаты из двух, трех и большего количества молекул вследствие взаимного притяжения противоположных полюсов. Однако действующие при этом силы невелики, и в случае воды такая дипольная ассоциация играет лишь второстепенную роль. Основное значение при образовании надмолекулярных ассоциатов имеют водородные связи. Они возникают в результате притяжения водорода одной молекулы воды к кислороду другой по схеме



Взаимодействие, обусловленное водородными связями, приводит с сохранению в воде аномально высокого по сравнению с другими жидкостями ближнего порядка. Возникновение и стабилизация одной связи благоприятствует образованию водородных связей с другими соседними молекулами воды. Это позволяет характеризовать водородные связи как коллективное свойство, в результате которого структура воды упрочняется в широких областях. Эластичность водородных связей допускает сосуществование разнообразных структур в различных кристаллических модификациях льда (см. рис. 1.2,*б*). Наличием водородных связей объясняются также аномалии воды, проявляющиеся в некоторых ее свойствах.

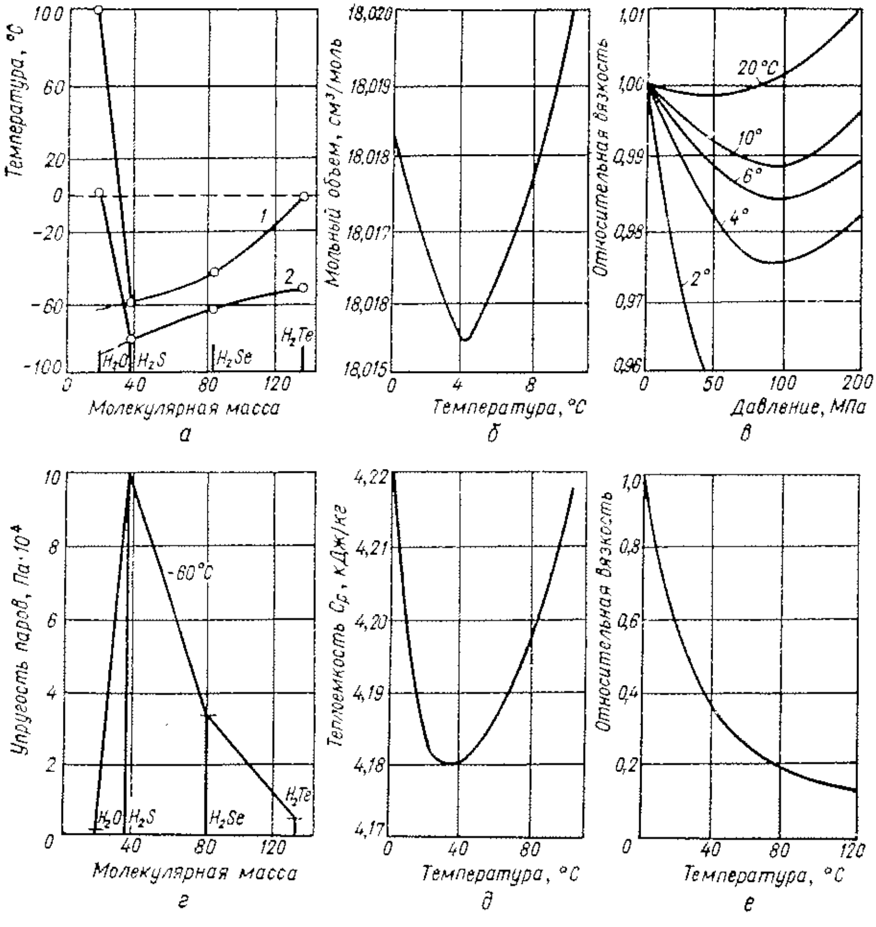


Рис. 1.3. Аномалия физических свойств воды:

а — зависимость температуры кипения (*1*) и плавления (*2*) от молекулярной массы соединений водорода с элементами подгруппы кислорода; *б* — изменение мольного объема воды с температурой; *в* — влияние давления на вязкость воды; *г* — зависимость упругости паров от молекулярной массы аналогов воды по VI группе периодической системы элементов; *д* — изменение теплоемкости воды с температурой; *е* — влияние температуры на вязкость воды.

1.17.1.2. Водородные связи в различных соединениях

Вещество	Связь	Энергия связи, кДж/моль	Длина связи, нм
H_6F_6	F—H—F	6,7	0,226
NH_4F	N—H······F	5,0	0,263
NH_3	N—H······N	1,3	0,338
$(HCN)_2$	C—H······N	3,2	...
H_2O (лед)	O—H······O	4,5	0,276
ROH (спирты)	O—H······O	6,2	0,270
$(HCOOH)_2$	O—H······O	7,1	0,267
$(CH_3COOH)_2$	O—H······O	8,2	...
$O{=}C_6H_5OHCl$	O—H······Cl	3,9	...

Прочность водородных связей превышает энергию вандерваальсовского взаимодействия, но значительно слабее типично ионной связи. Следует отметить, что более прочные водородные связи обычно более короткие.

1.17.2. Аномальные физические свойства воды

Свойство	Сравнительная характеристика	Роль в физических и биологических явлениях, в технических процессах
Фазовые переходы (см. рис. 1.3, *а*)	По сравнению с аналогами воды по VI группе температура ее плавления должна быть ниже —60° С, а температура кипения — соответствовать комнатной	Существенны для биологических явлений; определяют термодинамику производственных процессов, протекающих в водной среде
Плотность (см. рис. 1.3, *б*)	Наибольшая — при 3,98° С; при дальнейшем охлаждении плотность уменьшается и вода переходит в лед	Регулирует температуру по глубине водоемов. В зимний период лед, имеющий низкую теплопроводность, защищает водоемы от промерзания
Вязкость (см. рис. 1.3, *в*, *г*)	Уменьшается с повышением давления в противоположность наблюдающемуся обычно у других веществ увеличению в интервале 0—30° С; при этих же температурах аномально быстро снижается при нагревании	Важна для гидродинамики водных потоков и седиментации взвешенных веществ

Продолжение

Свойство	Сравнительная характеристика	Роль в физических и биологических явлениях, в технических процессах
Летучесть (см. рис. 1.3, *г*)	Наименьшая среди соединений водорода с элементами подгруппы кислорода	Существенна для физиологии клетки: медленное снижение влажности различных материалов
Теплоемкость (см. рис. 1.3, *д*)	Наиболее высокая из всех твердых и жидких веществ, за исключением аммиака; с повышением температуры несколько снижается (до 40° С), затем — возрастает	Термостатирующий эффект в технологических процессах, перенос тепла водными течениями в природе, способствует сохранению постоянной температуры тела
Теплота плавления	Наиболее высокая, за исключением аммиака	Термостатирующий эффект в точке замерзания
Теплота испарения	Наиболее высокая из всех жидкостей	Очень важна для сохранения теплового и водного баланса в атмосфере. Большие затраты тепла на испарение в производственных процессах; экономия возможна при утилизации тепла, выделяющегося при конденсации пара
Теплопроводность	Наиболее высокая из всех жидкостей	Играет роль в теплообменной аппаратуре и процессах малого масштаба, например происходящих в живых клетках
Поверхностное натяжение	Наиболее высокое из всех жидкостей	Существенно для физиологии клетки, определяет поверхностные явления в технологии
Диэлектрическая проницаемость	Наиболее высокая из всех жидкостей	Оказывает существенное влияние на диссоциацию электролитов
Растворяющая способность	Растворяет многие вещества в бо́льших количествах, чем другие жидкости	Используется в технике как основной растворитель, связывает между собой явления физические и биологические

1.17.3. Теории структуры воды

По данным рентгеноструктурного анализа и дифракции нейтронов лед I имеет гексагональную структуру с таким же расположением атомов кислорода, как и атомов кремния в структуре тридимита. Это имеет существенное значение при гидратации некоторых силикатных минералов. Атом кислорода в структуре льда связан с четырьмя другими атомами кислорода, расположенными в вершинах тетраэдра на расстоянии 0,276 нм от центрального атома кислорода. В таких тетраэдрических образованиях атом кислорода центральной молекулы воды электростатически уравновешивается четырьмя

атомами водорода — двумя «своими» и двумя, принадлежащими соседним молекулам. При этом каждый атом водорода затрачивает на связь с кислородом только половину заряда.

Тетраэдры (рис. 1.4, *а*), содержащие по пять молекул воды, послойно связаны с другими аналогичными тетраэдрами общими углами, а с расположенным выше слоем — вершинами, образуя сравнительно «пористую» гексагональную структуру льда.

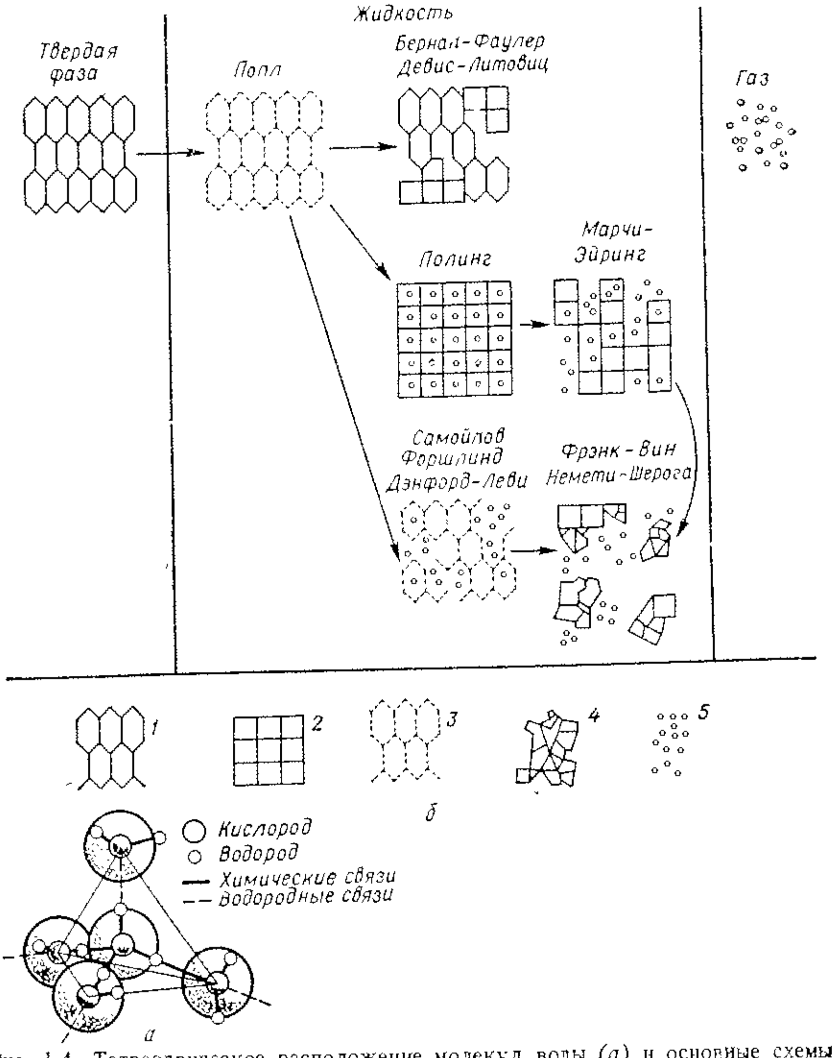


Рис. 1.4. Тетраэдрическое расположение молекул воды (*а*) и основные схемы структуры воды (*б*):

1 — кристаллическая решетка льда I; *2* — нельдоподобная кристаллическая решетка; *3* — разрушенная или искаженная решетка льда I; *4* — беспорядочно связанные молекулы воды; *5* — отдельные молекулы воды.

Модели структуры воды разделяются на два типа — в одних из них она рассматривается как однородный континуум, в других моделях предполагается существование связи по меньшей мере двух разнородных структур (рис. 1.4, б)

По Берналу и Фаулеру, в воде могут существовать три типа взаимного расположения молекул: ажурная структура льда типа тридимита (вода-1), тетраэдрическая типа кварца (вода-2), простая симметрическая упаковка (вода-3). С ростом температуры структурное равновесие вода-1 ⇄ вода-2 ⇄ ⇄вода-3 смещается вправо. Девис и Литовиц предложили двухструктурную модель, которая содержит гексагональные кольца типа структуры льда I. В одном состоянии эти кольца имеют ажурную упаковку с длинными водородными связями между ними, в другом — они сжаты и образуют плотноупакованную структуру, приближающуюся к объемноцентрированной кубической решетке.

Подобие геометрического строения льда I и воды положено в основу модели, предложенной Самойловым, объяснившим аномалии воды прогрессирующим с ростом температуры заполнением пустот структуры льда молекулами воды, совершающими трансляционное перемещение из прежнего положения равновесия в разрушающемся и при этом все более искажающемся каркасе. Форсиланд подсчитал, что в жидкой фазе при 0° С количество таких молекул составляет примерно 16% их общего числа.

Полинг предположил, что вода имеет клатратную структуру, характерную для газовых гидратов. В его модели центральная молекула окружена каркасом из молекул воды, образующих пентагональные додекаэдры. В ограниченных ими полостях диаметром 0,5 нм могут достаточно свободно вращаться заключенные там, но не образующие связей мономерные молекулы воды. Для объяснения текучести воды, пронизанной квазикристаллической решеткой, Фрэнк и Квист высказали предположение о «мерцании» структурного каркаса — в потоке жидкости исчезают старые связи и появляются новые.

Марчи и Эйринг предложили структурную модель, которая, по их мнению, качественно похожа на более ранние модели Самойлова, Полинга и Дэнфорда — Леви. Плавление льда I сопровождается появлением более плотной структуры, сохраняющей тетраэдрическую решетку типа решетки, характерной для льда III; пустоты в этой структуре увеличиваются и заполняются молекулами воды — свободно вращающимися мономерами, как в модели Полинга — Фрэнка — Квиста.

Маленков и Самойлов показали, что льдоподобная и клатратная структуры энергетически близки, но первые более предпочтительны при низких температурах. При 30—60° С не исключена возможность перехода тетраэдрического льдоподобного каркаса в додекаэдрические структуры клатратного типа, что может быть связано с тепловыми аномалиями свойств воды, проявляющимися при температурах 30—40° С. Они также могут быть преобладающей структурной формой в участках воды, примыкающих к поверхностям раздела, гидрофобным ионам или отдельным частям макромолекул. Рентгеноструктурные исследования Дэнфорда и Леви не подтвердили предположений Полинга и подтвердили модель, подобную модели Самойлова — разрушенный льдоподобный каркас и междоузельные молекулы воды.

Определенный интерес представляет кластерная модель Фрэнка и Вина, представления о которой развили впоследствии Неметц и Шерага. В соответствии с ней существование определенной квазикристаллической структуры отрицается, и лишь предусматриваются произвольные образования из соединенных водородными связями конгломератов воды — «мерцающих кластеров»,— плавающих в более или менее «свободной» воде.

Приведенные модели предполагают существование в воде по крайней мере двух различающихся структур ближнего окружения, отличающихся упаковкой, природой теплового движения и взаимодействия молекул в них. При соответствующем подборе параметров они позволяют получить хорошее согласование с наблюдаемыми аномальными свойствами воды. Несмотря на

разницу в количественных оценках, общепризнанным считается наличие относительно крупномасштабных флуктуаций плотности в жидкой воде — ее микрогетерогенность. Прямым подтверждением этого служат результаты измерения диэлектрической релаксации жидкой воды на высоких частотах и рентгенографические исследования.

Структура воды значительно искажается при попадании в нее различных примесей — как способных взаимодействовать с диполями растворителя, так и инертных. Здесь возможно либо упрочнение структурных образований (энтропия системы уменьшается), либо их ослабление (энтропия возрастает). Одновременно изменяются и кинематические свойства системы: вязкость, диффузия и др.

Водяной пар состоит в основном из мономерных молекул воды; редко встречаются димеры и очень редко — тримеры. Под действием электрического поля при низких давлениях возможно образование заряженных ассоциатов $H_8O_4^+$.

1.18. ТЯЖЕЛАЯ ВОДА

1.18.1. Изотопные разновидности воды

Вследствие наличия трех изотопов водорода — ^1H, D и T — и шести изотопов кислорода — ^{14}O, ^{15}O, ^{16}O, ^{17}O, ^{18}O, ^{19}O — существует 36 изотопных разновидностей воды, из которых 9 представляют собой стабильные изотопы и содержатся в природной воде в следующих концентрациях (мол. %): $^1H_2{}^{16}O$ — 99,73; $^1H_2{}^{17}O$ — 0,04; $^1H_2{}^{18}O$ — 0,20; $^1HD^{16}O$ — 0,03; $^1HD^{17}O$ — $1{,}2 \cdot 10^{-15}$; $^1HD^{18}O$ — $5{,}7 \cdot 10^{-5}$; $D_2{}^{16}O$ — $2{,}3 \cdot 10^{-6}$; $D_2{}^{17}O$ — $0{,}9 \cdot 10^{-9}$ и $D_2{}^{16}O$ — $4{,}4 \cdot 10^{-9}$.

Тяжелую воду — изотопную разновидность воды ^1HDO и D_2O, в состав которой входит тяжелый изотоп водорода дейтерий (D), — получают из природной воды. Свойства ее приведены в п. 1.18.2.

Растворимость веществ в тяжелой воде ниже, чем в обыкновенной (например, при 25° С на 88% для KCl, 27% для $K_2Cr_2O_7$ и 36% для $PbCl_2$); выше плотность (на 10,8%) и вязкость (на 23,2%). Смеси обычной и тяжелой воды образуют идеальные системы, свойства которых почти линейно изменяются с изменением содержания дейтерия в атомных долях. В тяжелой воде замедляются некоторые реакции и биологические процессы. Она используется как замедлитель нейтронов, а также в качестве исходного вещества для получения соединений с меченым водородом.

Тритиевая вода — ^1HTO, DTO, T_2O — получается искусственно, в результате ядерных реакций. По физическим свойствам она больше, чем дейтериевая, отличается от обыкновенной воды. Используют ее как изотопный индикатор. Она очень радиоактивна.

Тяжелокислородная вода содержит изотопы кислорода ^{17}O, ^{18}O. Ее получают из природной воды и используют как меченную по кислороду воду и как сырье для получения препаратов с меченым кислородом.

1.18.2. Физико-химические константы тяжелой воды

Параметр	Состояние или условие определения	t, °С	Значение для $D_2{}^{16}O$
Молекулярная масса	...	...	20,029 48
Плотность, кг/м³	Жидкость	25	1 104,211
Температура, °С			
плавления	101 325 Па	...	3,813
максимальной плотности	101 325 Па	...	11,6

Продолжение

Параметр	Состояние или условие определения	t, °C	Значение для $D_2^{16}O$
кипения	101 325 Па	...	101,43
критическая	22,75МПа	...	371,5
Давление			
критическое, МПа	...	371,5	22,15
пара, Па · 10^2	...	25	20,73
		100	959,4
Вязкость относительная	Жидкость	25	1,232
Показатель преломления	D-линия Na	25	1,327 95
Поверхностное натяжение, мН/м	Жидкость	20	67,8
Диэлектрическая проницаемость, Ф/м	»	25	78,54
Ионное произведение $[D_3O^+] \cdot [OD^-] \cdot 10^{14}$	»	25	0,20
Дипольный момент, Кл · м · 10^{30}	...	...	6,23
Термодинамические величины, кДж/моль			
теплота образования ($-\Delta H$)	Газ, 101 325 Па	25	84,78
теплота плавления	101 325 Па	Т. пл.	249,383
теплота испарения	101 325 Па	25	6,284
свободная энергия ($-\Delta F$)	Газ, 101 325 Па	...	45,427
энтропия (S), Дж/(моль · К)	Газ, 101 325 Па	25	234,741
теплоемкость, Дж/моль	Жидкость	25	185,806

2. ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ

2.1. РАЗЛИЧНЫЕ СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАСТВОРОВ

Обычно растворы приготовляются с массовой, молярной и эквивалентной концентрациями. В первом случае концентрация их характеризуется числом граммов растворенного вещества в определенной массе или объеме раствора или растворителя (обычно 1000 г, 1000 см^3, 100 см^3 и 1,0 дм^3), во втором и третьем случаях — числом молей или эквивалентов растворенного вещества в определенной массе или объеме раствора или растворителя (обычно в 1000 г и 1 дм^3).

В аналитической химии концентрацию часто выражают нормальностью. Нормальным называется раствор, в 1 л (1 дм^3) которого содержится 1 г·экв растворенного вещества. Общепринято выражать концентрацию в молярных единицах, т. е. количеством грамм-молекул на 1 л (1 дм^3) раствора. Для дольных концентраций нормальных и молярных растворов применяются десятичные приставки (0,1 н. — децинормальный, 0,01 н. — сантинормальный).

Иногда количество молей или эквивалентов растворенного вещества относят не к количеству раствора, а к количеству (объему или массе) растворителя. Раствор, концентрация которого выражена количеством молей на 1000 г растворителя, называется моляльным. Раствор, концентрация которого выражена количеством эквивалентов на 1000 г растворителя, называется эквивалентно-массовым (эквивалентным). Особенностью этих растворов является независимость концентрации от температуры.

При смешении жидкостей концентрацию часто выражают в объемных процентах (% по объему), т. е. числом объемов данной жидкости, содержащихся в 100 объемах раствора. Для газов растворимость выражается чаще в объемах на один объем воды.

В п. 2.2 приведены формулы пересчета для наиболее употребительных растворов. Они разделены на три группы: формулы пересчета для концентраций по массе, молярных концентраций и эквивалентных концентраций.

В формулах учитывалось, что для одинаковых температур и обычной точности измерений числовые значения относительной плотности (г/см^3) и удельного веса (г/см^3) практически совпадают.

В таблицах растворимости часто приводятся выражения концентрации в граммах на 100 г растворителя и в процентах по массе. Пересчет этих концентраций, а также определение необходимых количеств растворяемого вещества можно производить, пользуясь таблицей 2.2.1.

В соответствии с Международной системой единиц для объемных и нормальных растворов концентрация приводится в 1 дм^3, что вполне допустимо для практических целей (1 л = 1,000 028 дм^3).

По содержанию растворенного вещества различают концентрированные растворы, в которых количество растворенного вещества сравнимо с количеством растворителя, и разбавленные, в которых количество растворенного вещества невелико.

Под растворимостью одного вещества в другом понимают концентрацию растворенного вещества при равновесии между раствором и твердой фазой

растворенного при данных температуре и давлении вещества. Общей теории, способной предсказать растворимость, пока не существует, и на практике приходится пользоваться справочными таблицами, в которых приведены данные по растворимости различных веществ в воде и других растворителях.

2.2. ПЕРЕСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАСТВОРОВ

2.2.1. Пересчет концентраций, выраженных в граммах на 100 г раствора (% по массе), на концентрации в граммах на 100 г растворителя

$C_м$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
					$C_{м.м}$					
0	0,000	0,001	0,200 4	0,300 9	0,401 6	0,502 6	0,604	0,705	0,806 5	0,908
1	1,010	1,112	1,215	1,317	1,420	1,523	1,626	1,730	1,833	1,937
2	2,041	2,145	2,250	2,354	2,459	2,564	2,669	2,775	2,881	2,987
3	3,097	3,200	3,305	3,413	3,520	3,712	3,735	3,842	3,950	4,059
4	4,167	4,276	4,384	4,494	4,603	4,712	4,823	4,932	5,042	5,156
5	5,264	5,374	5,485	5,598	5,709	5,821	5,932	6,046	6,156	6,270
6	6,428	6,495	6,610	6,724	6,838	6,952	7,071	7,181	7,296	7,411
7	7,527	7,644	7,759	7,882	7,991	8,110	8,221	8,343	8,461	8,576
8	8,696	8,815	8,933	9,051	9,171	9,290	9,410	9,528	9,649	9,770
9	9,890	10,01	10,13	10,25	10,38	10,50	10,62	10,74	10,88	10,98

$C_м$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
					$C_{м.м}$					
0	0,0	1,01	2,04	3,09	4,17	5,26	6,43	7,53	8,70	9,89
10	11,11	12,36	13,63	14,94	16,28	17,65	19,05	20,48	21,95	23,46
20	25,00	26,58	28,21	29,87	31,58	33,33	35,14	36,99	38,89	40,84
30	42,85	44,94	47,05	49,25	51,52	53,85	56,25	58,74	61,29	63,94
40	66,67	69,49	72,41	75,44	78,57	81,81	85,19	88,67	92,30	96,07
50	100,00	104,08	108,33	112,77	117,39	122,2	127,27	132,56	138,10	143,90
60	150,00	156,41	163,16	170,27	177,78	185,7	194,12	203,03	212,50	222,58
70	233,33	244,83	257,14	270,37	284,62	300,0	316,67	334,78	354,55	376,19
80	400,00	426,12	455,56	488,24	525,0	566,67	614,29	669,23	733,33	809,09
90	900	1 011	1 150	1 329	1 566	1 900	2 400	3 234	4 900	9 900

Примеры: 1. Для приготовления 2,5%-ного раствора соды (карбоната натрия) необходимо взять 2,564 г Na_2CO_3 на 100 г воды. 2. Концентрация по массе 34%-ного раствора серной кислоты в воде соответствует содержанию 51,52 г H_2SO_4 в 100 г воды.

2.2.2. Формулы пересчета концентраций растворов

Обозначения: $M_{\text{а}}$ — молекулярная масса растворенного вещества; творенного вещества; d — относительная плотность раствора.

Искомая концентрация	Заданная			
	$C_{\text{м}}$	$C_{\text{м. м}}$	$C_{\text{о}}$	
Концентрации по массе				
Концентрация по массе в процентах $C_{\text{м}}$ (г/100 г раствора)	$C_{\text{м}}$	$\frac{100 \cdot C_{\text{м. м}}}{100 + C_{\text{м. м}}}$	$\frac{C_{\text{о}}}{10d}$	
Массо-массовая концентрация $C_{\text{м. м}}$ (г/100 г растворителя)	$\frac{100C_{\text{м}}}{100 - C_{\text{м}}}$	$C_{\text{м. м}}$	$\frac{100C_{\text{о}}}{1000d - C_{\text{о}}}$	
Массо-объемная концентрация $C_{\text{о}}$ (г/дм^3 раствора)	$10 \cdot C_{\text{м}}$	$\frac{1\,000 \cdot C_{\text{м. м}}}{100 + C_{\text{м. м}}}$	$C_{\text{о}}$	
Молярные концентрации				
Молярная доля $C_{\text{м. д}}$ (число молей растворенного вещества на количество молей в растворе)	$\frac{C_{\text{м}}/M_{\text{а}}}{\frac{C_{\text{м}}}{M_{\text{а}}} + \frac{100 - C_{\text{м}}}{M_{\text{р}}}}$	$\frac{C_{\text{м. м}}/M_{\text{а}}}{\frac{C_{\text{м. м}}}{M_{\text{а}}} + \frac{100}{M_{\text{р}}}}$	$\frac{M_{\text{р}} \cdot C_{\text{о}}}{C_{\text{о}}(M_{\text{р}} - M_{\text{а}}) + 1000dM_{\text{а}}}$	
Молярно-массовая концентрация $C'_{\text{м. м}}$, моляльный раствор (моль/1000 г растворителя)	$\frac{1000C_{\text{м}}}{M_{\text{а}}(100 - C_{\text{м}})}$	$\frac{10C_{\text{м. м}}}{M_{\text{а}}}$	$\frac{1000C_{\text{о}}}{M_{\text{а}}(1000d - C_{\text{о}})}$	
Молярно-объемная концентрация $C_{\text{м. о}}$, молярный раствор (моль/дм^3 раствора)	$\frac{C_{\text{м}} \cdot 10d}{M_{\text{а}}}$	$\frac{1000d \cdot C_{\text{м. м}}}{(100 + C_{\text{м. м}})M_{\text{а}}}$	$\frac{C_{\text{о}}}{M_{\text{а}}}$	
Эквивалентные концентрации				
Эквивалентно-объемная концентрация $C_{\text{э. о}}$, нормальный раствор (г · экв/дм^3 раствора)	$\frac{C_{\text{м}} \cdot 10d}{Э_{\text{а}}}$	$\frac{1000d \cdot C_{\text{м. м}}}{(100 + C_{\text{м. м}})Э_{\text{а}}}$	$\frac{C_{\text{о}}}{Э_{\text{а}}}$	
Эквивалентно-массовая концентрация $C_{\text{э. м}}$ (г · экв/1000 г растворителя)	$\frac{1000C_{\text{м}}}{Э_{\text{а}}(100 - C_{\text{м}})}$	$\frac{10C_{\text{м. м}}}{Э_{\text{а}}}$	$\frac{1000C_{\text{о}}}{(1000 - C_{\text{о}})Э_{\text{а}}}$	

$M_р$ — молекулярная масса растворителя; $Э_а$ — эквивалентная масса рас-

концентрация			
$C_{м.д}$	$C'_{м.м}$	$C_{м.о}$	$C_{э.о}$
$\frac{100C_{м.д}\cdot M_а}{C_{м.д}\cdot M_а+(1-C_{м.д})M_р}$	$\frac{100C'_{м.м}\cdot M_а}{1000+C'_{м.м}\cdot M_а}$	$\frac{C_{м.о}\cdot M_а}{10d}$	$\frac{C_{э.о}\cdot Э_а}{10d}$
$\frac{100C_{м.д}\cdot M_а}{(1-C_{м.д})M_р}$	$\frac{C'_{м.м}\cdot M_а}{10}$	$\frac{100C_{м.о}\cdot M_а}{1000d-C_{м.о}\cdot M_а}$	$\frac{100C_{э.о}\cdot Э_а}{1000d-C_{э.о}\cdot Э_а}$
$\frac{1000dC_{м.д}\cdot M_а}{C_{м.д}\cdot M_а+(1-C_{м.д})M_р}$	$\frac{1000dC'_{м.м}\cdot M_а}{100+C'_{м.м}\cdot M_а}$	$C_{м.о}\cdot M_а$	$C_{э.о}\cdot Э_а$
$C_{м.д}$	$\frac{M_р\cdot C'_{м.м}}{M_р\cdot C'_{м.м}+1000}$	$\frac{M_р\cdot C_{м.о}}{C_{м.о}(M_р-M_а)+1000d}$	$\frac{C_{э.о}\cdot Э_а\cdot M_р}{Э_{э.о}\cdot Э_а(M_р-M_а)+1000dM_а}$
$\frac{1000C_{м.д}}{M_р-C_{м.д}\cdot M_р}$	$C'_{м.м}$	$\frac{1000C_{м.о}}{1000d-C_{м.о}\cdot M_а}$	$\frac{1000C_{э.о}\cdot Э_а}{(1000d-C_{э.о}Э_а)M_а}$
$\frac{1000d\cdot C_{м.д}}{C_{м.д}\cdot M_а+(1-C_{м.д})M_р}$	$\frac{1000d\cdot C'_{м.м}}{1000+C'_{м.м}\cdot M_а}$	$C_{м.о}$	$\frac{C_{э.о}\cdot Э_а}{M_а}$
$\frac{1000d\cdot C_{м.д}\times M_а}{C_{м.д}\cdot M_а+(1-C_{м.д})/Э_а}$	$\frac{1000d\cdot C'_{м.м}\cdot M_а}{(1000+C'_{м.м}\cdot M_а)Э_а}$	$\frac{C_{м.о}\cdot M_а}{Э_а}$	$C_{э.о}$
$\frac{1000C_{м.д}\cdot M_а}{(M_р-C_{м.д}\times M_р)Э_а}$	$\frac{C'_{м.м}\cdot M_а}{Э_а}$	$\frac{1000C_{м.о}\cdot M_а}{(1000d-C_{м.о}\cdot M_а)Э_а}$	$\frac{1000C_{э.о}}{1000d-C_{э.о}\cdot Э_а}$

2.3. ФОРМУЛЫ И ЗАВИСИМОСТИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ ПРИГОТОВЛЕНИИ РАСТВОРОВ

2.3.1. Растворение вещества в растворителе

$$x = \frac{C_м \cdot a}{100}; \quad b = a - x,$$

где x — масса растворяемого вещества, необходимая для приготовления заданного количества (a) раствора с требуемой концентрацией по массе $C_м$%; b — масса растворителя.

При растворении кристаллогидрата в воде необходимо учитывать, что содержащаяся в нем кристаллизационная вода разбавляет раствор.

Приводимая формула упрощает расчеты

$$x = \frac{C_{м.\,м} \cdot z}{1 - \frac{C_{м.\,м}(z - 1)}{100}},$$

где $C_{м.\,м}$ — заданная концентрация безводного вещества в растворе, г/100 воды; x — масса кристаллогидрата, г, которую следует растворить в 100 г воды, чтобы приготовить раствор с концентрацией $C_{м.\,м}$; z — отношение M_1/M (M_1 и M — молекулярные массы соответственно кристаллогидрата и безводного вещества).

Пересчет концентрации, выраженной в граммах на 100 г воды ($C_{м.\,м}$), в концентрацию по массе $C_м$ производится по формулам и данным, приведенным в пп. 2.2.1 и 2.2.2.

Приведенная зависимость применима при $C_{м.\,м} < \frac{100}{z - 1}$.

2.3.2. Разбавление раствора растворителем

$$x = b\left(1 - \frac{n}{m}\right); \quad x = a\left(\frac{m}{n} - 1\right); \quad b = x + a,$$

где x — масса растворителя, необходимая для разбавления a единиц массы раствора с данной концентрацией m (% по массе) до требуемой n (% по массе); b — масса раствора после разбавления.

2.3.3. Концентрирование раствора выпариванием растворителя

$$x = \frac{a(n - m)}{n}; \quad a = x + b,$$

где x — масса растворителя, которую необходимо выпарить из a единиц массы раствора с данной концентрацией m (% по массе), чтобы получить раствор с требуемой концентрацией n (% по массе), $n > m$; b — масса раствора после выпаривания растворителя.

2.3.4. Смешение двух растворов с различной концентрацией

$$a = \frac{c(l - n)}{m - n} = \frac{b(l - n)}{m - l}; \quad b = \frac{a(m - l)}{l - n} = \frac{c(m - l)}{m - n}; \quad c = a + b,$$

где a — масса раствора с концентрацией m; b — масса раствора с концентрацией n; m и n — концентрации растворов (% по массе) до смешения, $m > n$; c — масса смеси с концентрацией l; l — требуемая концентрация растворенного вещества в смеси (% по массе).

2.3.5. Смешение двух растворов различных веществ

$$a = \frac{m'c}{m}\;;\; b = \frac{n'c}{n}\;;\; a + b = c;\; m = \frac{m'c}{a}\;;\; m' = \frac{am}{c}\;;$$

$$n = \frac{n'c}{b}\;;\; n' = \frac{bn}{c}\;;\; m' + n' + l = 100,$$

где a и b — массы соответственно раствора вещества А и раствора вещества В, необходимые для приготовления смеси; m и n — концентрации раствора вещества А (% по массе) и раствора вещества В (% по массе); m' и n' — процентное содержание вещества А и вещества В в смеси; l — процентное содержание растворителя в смеси; c — масса смеси.

2.3.6. Правило смешения («правило креста»)

Применяется для упрощения расчетов в случае приготовления раствора заданной концентрации (% по массе) путем разбавления растворителем или смешения двух растворов (см. пп. 2.3.2 и 2.3.4).

Заданная концентрация раствора пишется в месте пересечения двух линий, а концентрация исходных растворов (для растворителя она равна нулю) — у концов обеих линий слева. Затем для каждой линии производится вычитание одного стоящего на ней числа из другого и разность записывается у свободного конца той же линии. Направление вычислений указывается стрелками. Полученные числа располагают у концов соответствующей линии справа. Они указывают, сколько единиц массы каждого раствора следует взять, чтобы получить раствор с заданной концентрацией. Например:

```
     50↘ ↗15          50↘ ↗25
а)     25         б)    25
     10↗ ↘25           0↗ ↘25
```

а) Для получения 25%-ного раствора из 50%- и 10%-ных следует взять на 15 единиц массы 50%-ного раствора 25 единиц массы 10%-ного.

б) Для приготовления 25%-ного раствора из 50%-ного следует 25 единиц массы последнего разбавить 25 единицами массы растворителя.

2.4. РАСТВОРИМОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ

2.4.1. Сравнительная характеристика растворимости твердых и жидких веществ в различных растворителях

Характеристика растворимости	Условное обозначение степени растворимости	Число единиц массы растворителя на одну единицу массы растворяемого вещества
Смешивается во всех отношениях	∞	
Хорошо растворимо	Х. р.	<1—10
Растворимо	Р.	10—30
Трудно растворимо	Тр. р.	>30—10 000
Нерастворимо (практически)	Н.	>10 000
Для труднорастворимых веществ		
трудно растворимо	Т.	30—100
мало растворимо	М. р.	100—1 000
очень трудно растворимо	Оч. т.	1 000—10 000

2.4.2. Растворимость неорганических соединений, встречающихся в природных и сточных водах

2.4.2.1. Диаграммы растворимости

Растворимость в системах неорганическое соединение — вода представлена тремя видами простейших диаграмм, которые отражают образование: безводной соли S_A (рис. 2.1, *а*); гидрата S_1, растворимого конгруэнтно (рис. 2.1, *б*); гидрата S_1, растворимого инконгруэнтно (рис. 2.1, *в*); льда S_0.

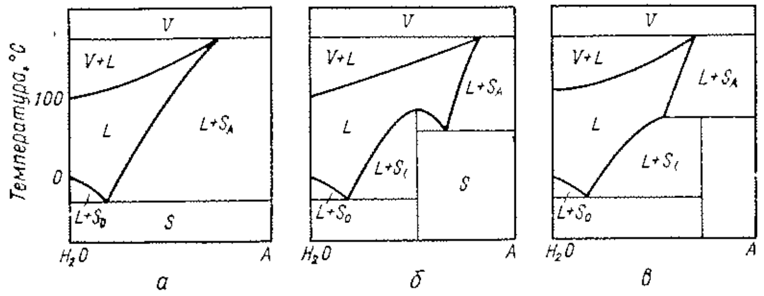


Рис. 2.1. Общий вид диаграмм состояния систем неорганическое вещество — вода с образованием:

а — безводной соли; *б* — гидрата, растворимого конгруэнтно; *в* — гидрата, растворимого инконгруэнтно.

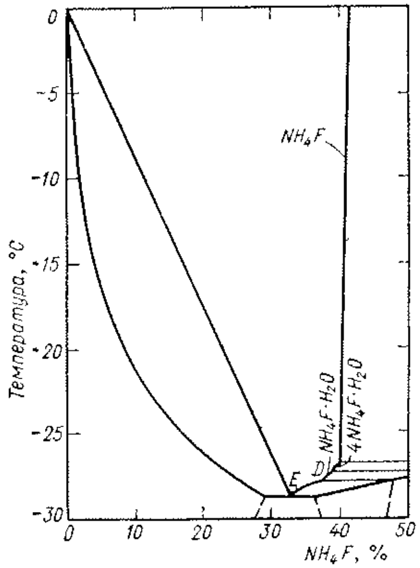


Рис. 2.2. Система NH_4F — вода:

Особые точки	t, °С	С, %
Эвтектика E	—28,7	33
Точка D	—27,8	38
$NH_4F \cdot H_2O + 4NH_4F \cdot$ $\cdot H_2O$	—27,3	39,2
$4NH_4F \cdot H_2O + NH_4F$	—26,8	39,5

Образует со льдом твердые растворы.

Области существования пара, жидкости и твердого вещества соответственно отмечены буквами *V*, *L*, *S*. Поле *V* от поля *V* + *L* отделяет кривая кипения, которая в случае нелетучего соединения показывает зависимость температуры кипения от состава раствора; состав пара при этом постоянный — он содержит только молекулы воды. Концентрация неорганических соединений (*C*) дана в процентах по массе. Растворимость при высоких температурах определялась в замкнутом объеме.

Характерной особенностью систем соль — вода является практическое отсутствие твердых растворов на основе льда (исключение составляет система NH_4F — вода), а также твердых растворов воды в солях и их гидратах. На реальных диаграммах иногда отражено образование нескольких гидратов, наблюдается также наличие полиморфных форм и метастабильных состояний.

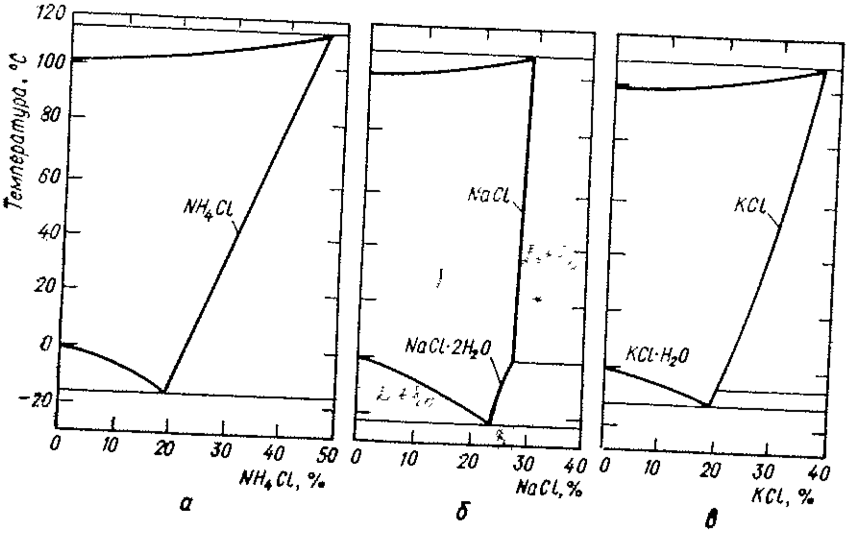


Рис. 2.3. Системы NH_4Cl — вода, NaCl — вода, KCl — вода:

Особые точки	*t*, °С	*C*, %	Особые точки	*t*, °С	*C*, %
а — NH_4Cl — вода			*в* — KCl — вода		
Эвтектика	—15,2	19,7	Лед + KCl · H_2O	—10,6	19,7
Точка кипения	115,8	46,6	KCl · H_2O + KCl	—6,6	20,7
б — NaCl — вода			Лед + KCl (мет.)	—10,8	19,9
Лед + NaCl · $2H_2O$	—21,2	23,3	Точка кипения	108,5	36,5
NaCl·$2H_2O$ + NaCl	0,15	26,3			
Точка кипения	108,8	28,9			

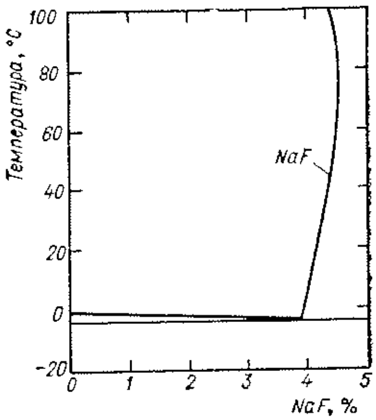


Рис. 2.4. Система NaF — вода:

Особые точки	t, °С	C, %
Эвтектика	—3,50	3,92

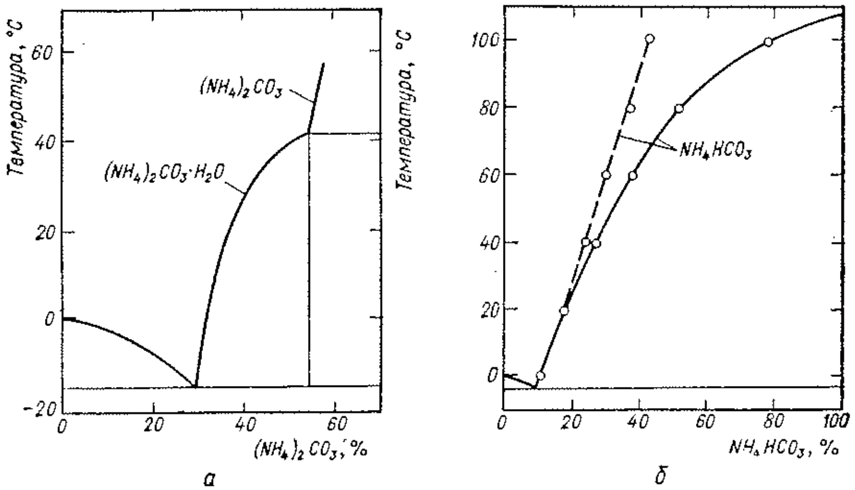


Рис. 2.5. Системы $(NH_4)_2CO_3$ — вода и NH_4HCO_3 — вода:

Особые точки	t, °С	C, %	Особые точки	t, °С	C, %
а — $(NH_4)_2CO_3$ — вода			*б* — NH_4HCO_3 — вода (данные двух источников)		
Лед + $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$	—14,6	30	Эвтектика	—3,9	9,5
$(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$ + + $(NH_4)_2CO_3$	42	54,8			
По другим данным эвтектика	—17,6	32,7			

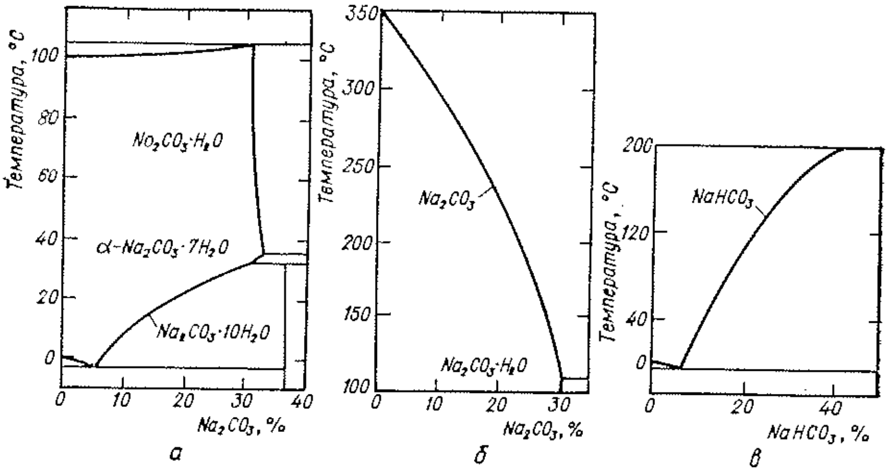


Рис. 2.6. Системы Na_2CO_3 — вода и $NaHCO_3$ — вода:

Особые точки	t, °С	C, %
а — Na_2CO_3 — вода		
Лед + $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	—2,1	5,75
$NaCO_3 \cdot 10H_2O + \alpha$-$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$	32	31,2
α-$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O + Na_2CO_3 \cdot H_2O$	35,4	33,1
β-$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O + Na_2CO_3 \cdot H_3O$ (мет.)	(25)	(34)
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O + Na_2CO_3 \cdot H_2O$ (мет.)	33,0	33,3
Точка кипения	104,8	31,5
б — то же в замкнутом объеме		
Переходная точка	109	30,8
в — $NaHCO_3$ — вода (в замкнутом объеме)		
Эвтектика	—2,33	6,26

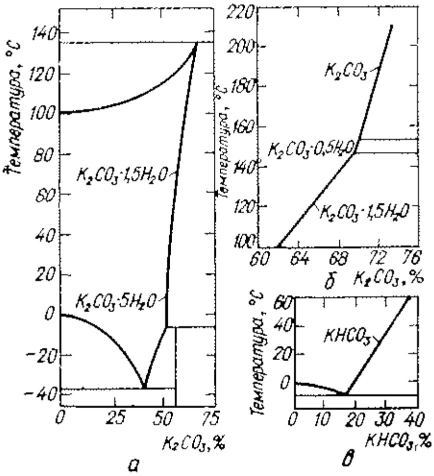


Рис. 2.7. Системы K_2CO_3 — вода и $KHCO_3$ — вода:

Особые точки	t, °С	C, %
а — K_2CO_3 — вода		
Лед + $K_2CO_3 \cdot 5H_2O$	—36,4	40,4
$K_2CO_3 \cdot 5H_2O + K_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O$	—6,3	51,2
Точка кипения	135,2	67,1
б — то же в замкнутом объеме		
$K_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O + K_2CO_3 \cdot 0{,}5H_2O$	147	69,5
$K_2CO_3 \cdot 0{,}5H_2O + K_2CO_3$	153	70,0
в — $KHCO_3$ — вода		
Эвтектика	—6	17

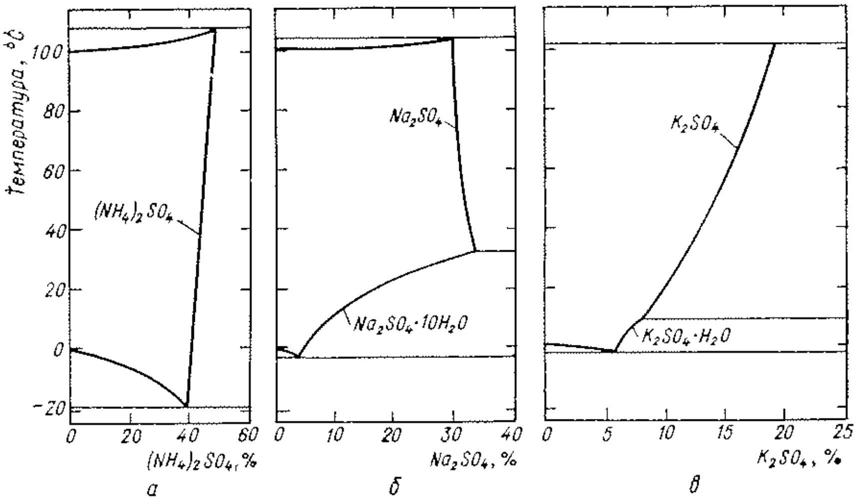


Рис. 2.8. Системы сульфаты аммония и щелочных металлов — вода:

Особые точки	t, °С	C, %
а — $(NH_4)_2SO_4$ — вода		
Эвтектика	—19	39,5
Точка кипения	107,5	47,5
б — Na_2SO_4 — вода		
Лед + $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	—1,2	4,0
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O + Na_2SO_4$	32,4	33,3
Лед + $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ (мет.)	—3,6	12,7
$Na_2SO_4 \cdot 7H_2O + Na_2SO_4$ (мет.)	24,0	34,2
Точка кипения	102,9	(30)
в — K_2SO_4 — вода		
Лед + $K_2SO_4 \cdot H_2O$	—1,6	6,5
$K_2SO_4 \cdot H_2O + K_2SO_4$	9,7	8,47
Лед + K_2SO_4 (мет.)	—1,9	7,3
Температура кипения	101,4	(20)

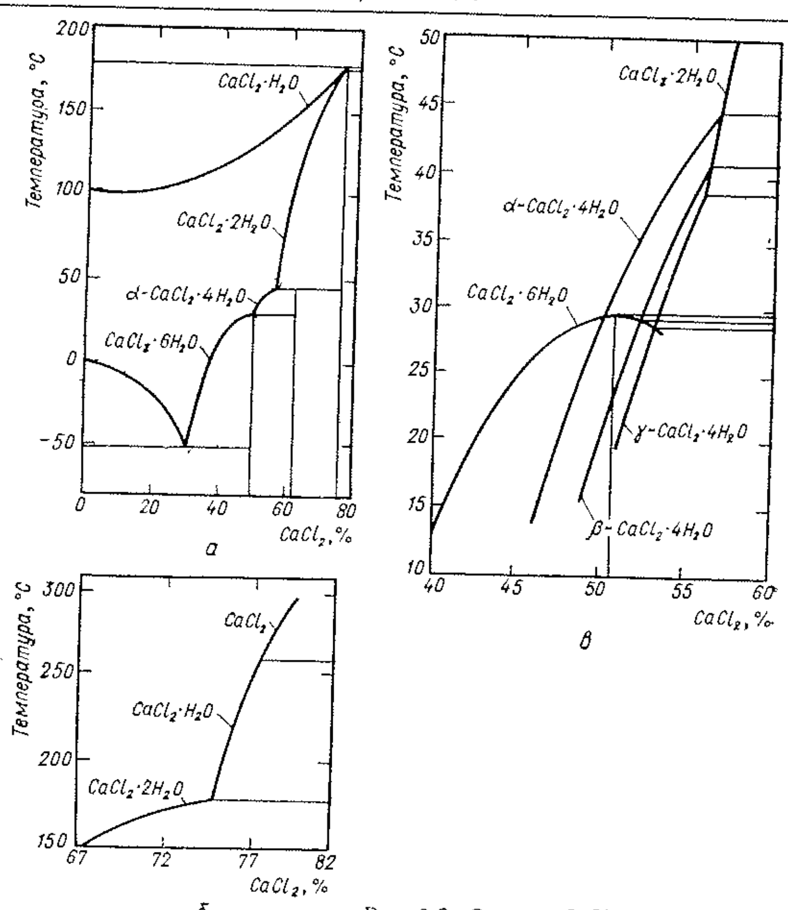


Рис. 2.9. Система $CaCl_2$ — вода:

Особые точки	t, °С	C, %
а — в незамкнутом объеме		
Лед + $CaCl_2 \cdot 6H_2O$	−49,8	30,5
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$ + α-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$	29,8	50,2
α-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$ + $CaCl_2 \cdot 2H_2O$	45,3	56,5
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$ + $CaCl_2 \cdot H_2O$	176	75,0
Точка кипения	178	75,3
б — в замкнутом объеме		
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$ + $CaCl_2$	260	77,0
в — диаграмма метастабильных состояний		
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	29,9	50,7
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$ + β-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$	29,5	50,4
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$ + γ-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$	29,2	53,0
β-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$ + $CaCl_2 \cdot 2H_2O$	42,0	56,3
γ-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$ + $CaCl_2 \cdot 2H_2O$	39	55,8

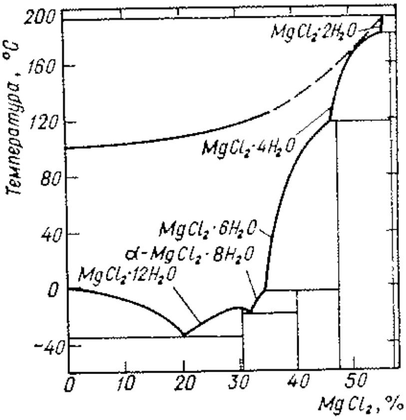


Рис. 2.10. Система $MgCl_2$ — вода:

Особые точки	t, °С	C, %
Лед + $MgCl_2 \cdot 12H_2O$	(—33,6)	(20,6)
$MgCl_2 \cdot 12H_2O$	—16,3	30,6
$MgCl_2 \cdot 12H_2O$ + α-$MgCl_2 \cdot 8H_2O$	—16,7	32,2
α-$MgCl_2 \cdot 8H_2O$ + $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	3,4	34,5
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ + $MgCl_2 \cdot 4H_2O$	116,7	46,2
$MgCl_2 \cdot 4H_2O$ + $MgCl_2 \cdot 2H_2O$	181—182	55,8
$MgCl_2 \cdot 12H_2O$ + β-$MgCl_2 \cdot 8H_2O$ (мет.)	—17,4	32,3
$MgCl_2 \cdot 12H_2O$ + $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (мет.)	—19,4	33,3
β-$MgCl_2 \cdot 8H_2O$ + $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (мет.)	—9,6	33,9
Точка кипения	193	55,6

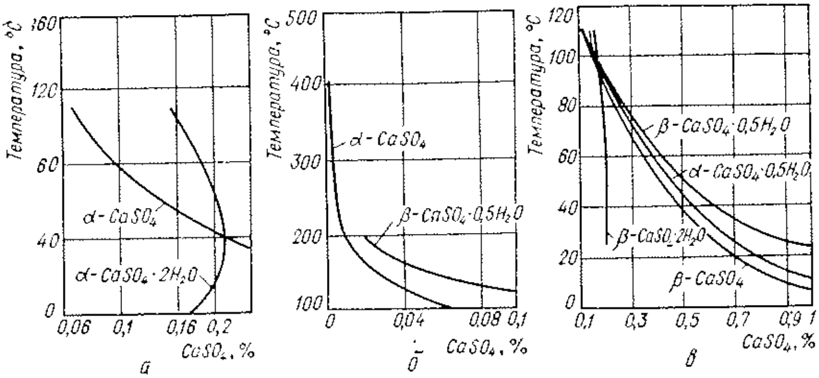


Рис. 2.11. Система $CaSO_4$ — вода:
а — в незамкнутом объеме: переходная точка —40 °С, 0,210%; б — в замкнутом объеме; в — растворимость метастабильных форм.

Существует в следующих модификациях: ангидрит α- и β-$CaSO_4$; полуводный гидрат α- и β-$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$; гипс α- и β-$CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

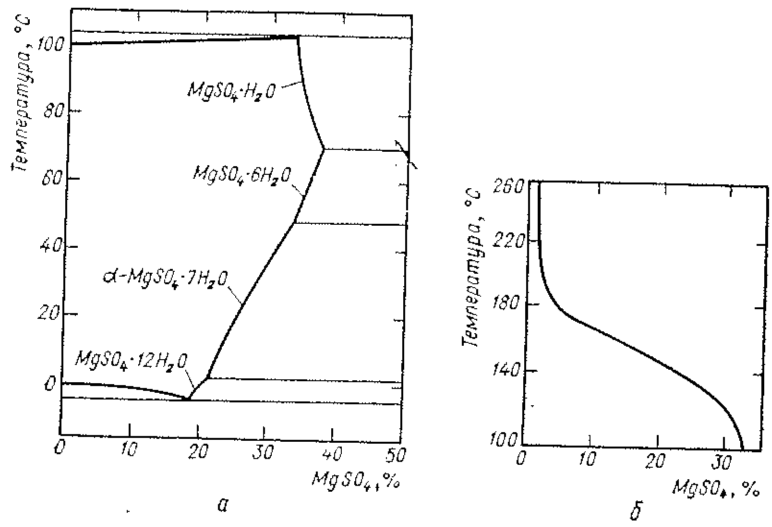


Рис. 2.12. Система $MgSO_4$ — вода:

а — в незамкнутом объеме

Особые точки	*t*, °C	*C*, %
Лед + $MgSO_4 \cdot 12H_2O$	(—4,8)	(18,6)
$MgSO_4 \cdot 12H_2O$ + α-$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	1,8	21,1
α-$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ + $MgSO_4 \cdot 6H_2O$	48,1	33,1
$MgSO_4 \cdot 6H_2O$ + $MgSO_4 \cdot H_2O$	70	37,2
Лед + α-$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (мет.)	—5,2	19,4
Лед + β-$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (мет.)	—8,0	24
β-$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ + $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (мет.)	(21)	30,3
$MgSO_4 \cdot 5H_2O$ + $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ (мет.)	80	39
Точка кипения	104	40,8

б — в замкнутом объеме.

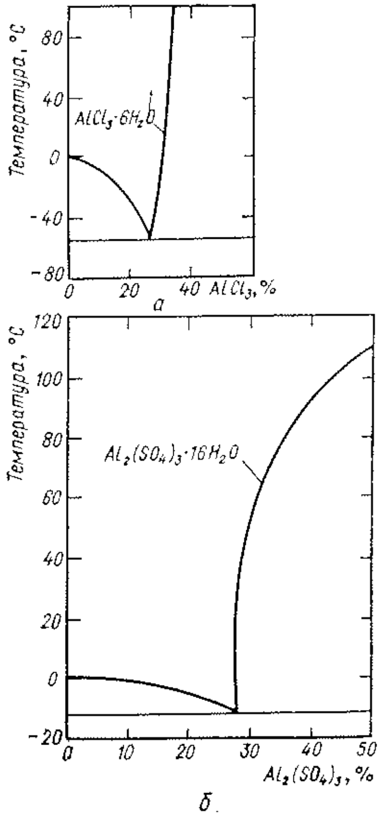


Рис. 2.13. Системы $AlCl_3$ — вода и $Al_2(SO_4)_3$ — вода:

Особые точки	t, °С	C, %
а — $AlCl_3$ — вода		
Эвтектика	—55	25,3
б — $Al_2(SO_4)_3$ — вода		
Эвтектика	—12	27,2

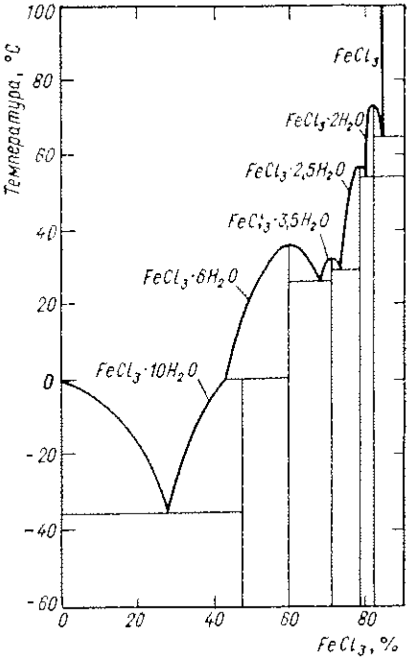
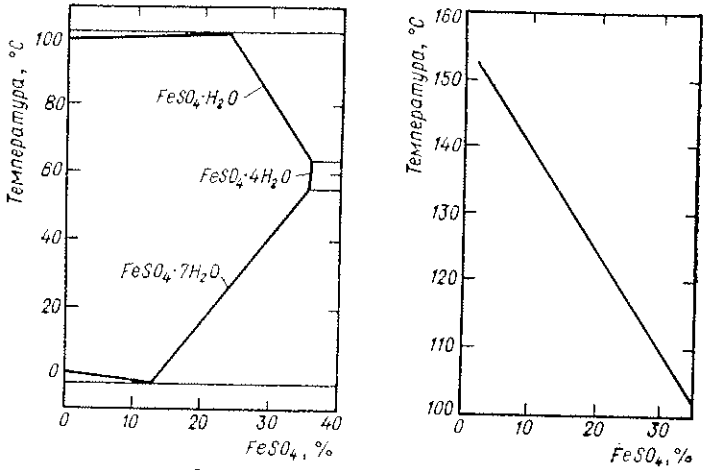


Рис. 2.14. Система $FeCl_3$ — вода:

Особые точки	t, °С	C, %
Лед + $FeCl_3 \cdot 10H_2O$	—35,0	28,7
$FeCl_3 \cdot 10H_2O$ + $FeCl_3 \cdot 6H_2O$	0	42,4
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	37	60,0
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ + $FeCl_3 \cdot 3{,}5H_2O$	—27,0	68,4
$FeCl_3 \cdot 3{,}5H_2O$	32,5	71,0
$FeCl_3 \cdot 3{,}5H_2O$ + $FeCl_3 \cdot 2{,}5H_2O$	30,0	73,2
$FeCl_3 \cdot 2{,}5H_2O$	50,0	78,5
$FeCl_3 \cdot 2{,}5H_2O$ + $FeCl_3 \cdot 2H_2O$	55,0	78,6
$FeCl_3 \cdot 2H_2O$	73,5	81,8
$FeCl_3 \cdot 2H_2O$ + $FeCl_3$	66,0	84,0
Лед + $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (мет.)	~—55	~33,1
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ + $FeCl_3 \cdot 2{,}5H_2O$ (мет.)	15	70,5



а б

Рис. 2.15. Система $FeSO_4$ — вода:

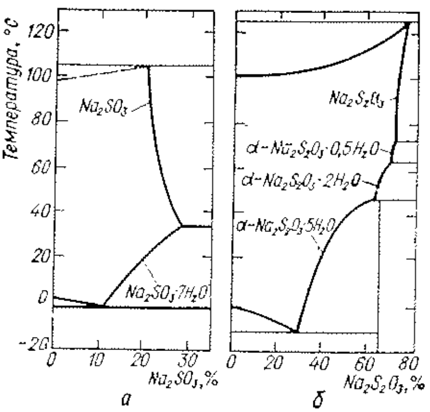
а — в незамкнутом объеме

Особые точки	*t*, °C	*C*, %
Лед + $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	—1,82	12,9
$FeSO_4 \cdot 7H_2O + FeSO_4 \cdot 4H_2O$	56,7	(35,3)
$FeSO_4 \cdot 4H_2O + FeSO_4 \cdot H_2O$	64,0	36,6
$FeSO_4 \cdot 7H_2O + FeSO_4 \cdot H_2O$	60,5	(36,7)
Точка кипения	101	23,5

б — в замкнутом объеме.

Рис. 2.16. Системы Na_2SO_3 — вода и $Na_2S_2O_3$ — вода:

Особые точки	*t*, °C	*C*, %
а — Na_2SO_3 — вода		
Лед + $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$	—3,51	11,1
$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ + + Na_2SO_3	33,4	28,0
б — $Na_2S_2O_3$ — вода		
Лед + α-$Na_2S_2O_3$ · · $5H_2O$	—10,6	(30,3)
α-$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ + + α-$Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$	48,2	(61,5)
α-$Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$ + + α-$Na_2S_2O_3 \cdot 0,5H_2O$	(65,5)	(67,8)
α-$Na_2S_2O_3 \cdot 0,5H_2O$+ + $Na_2S_2O_3$	(74)	(69,0)



а б

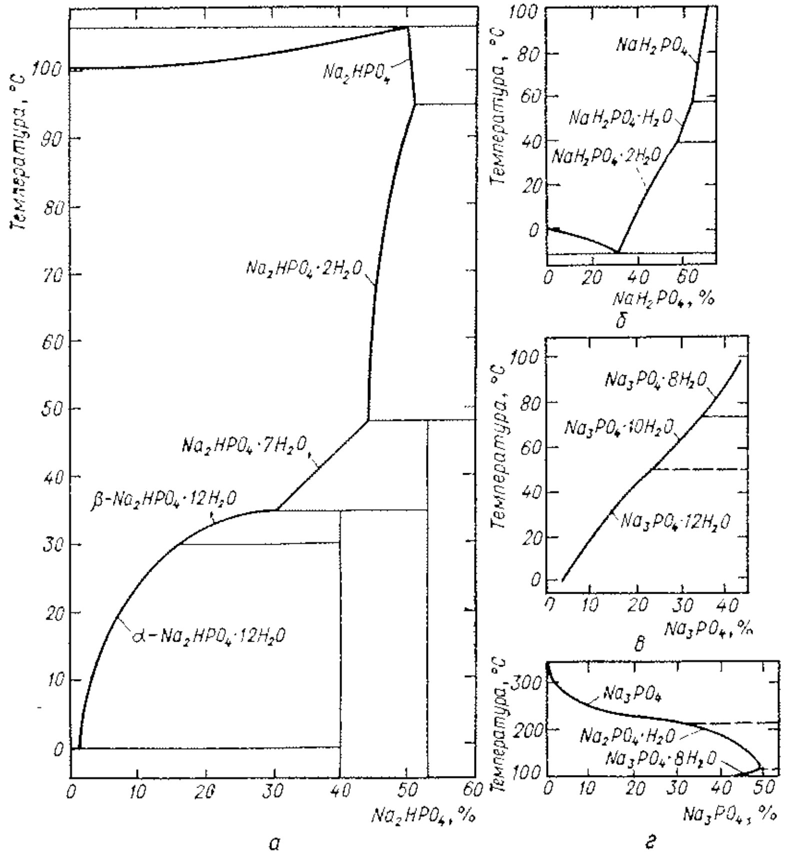


Рис. 2.17. Системы фосфаты натрия — вода:

Особые точки	t, °С	C, %
а — Na_2HPO_4 — вода		
Лед + α-$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	—0,47	1,45
α-$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$+β-$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	29,6	(17)
β-$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ + $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$	36,0	(30)
$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ + $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	48,1	(44)
$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ + Na_2HPO_4	95,0	(51)
Точка кипения	106,5	(50)
б — NaH_2PO_4 — вода		
Лед + $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	—9,9	32,4
$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ + $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$	40,8	58,2
$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ + NaH_2PO_4	58,0	63,3
в — Na_3PO_4 — вода		
$Na_3PO_4 \cdot 10H_2O$ + $Na_3PO_4 \cdot 8H_2O$	—73,4	...

г — Na_3PO_4 в замкнутом объеме.

Сведения об эвтектике и других точках перехода для *в* и *г* отсутствуют.

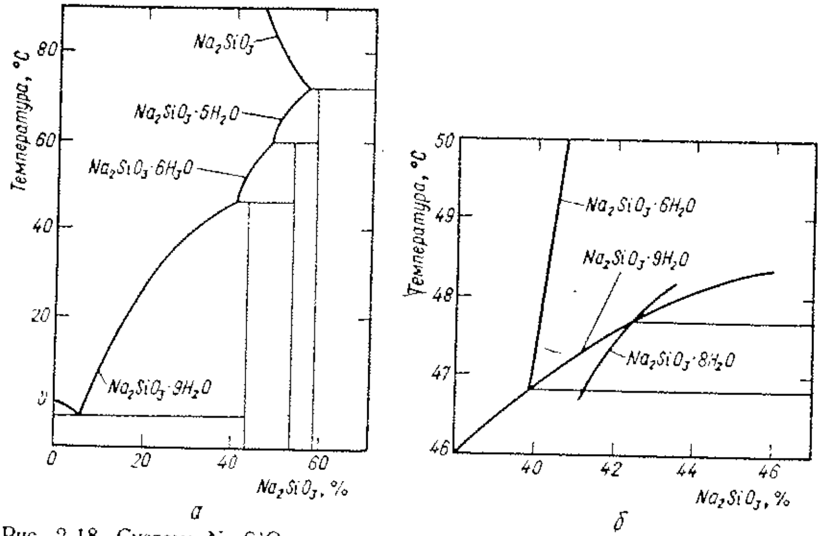


Рис. 2.18. Система Na_2SiO_3 — вода:

Особые точки	t, °С	C, %
а — диаграмма стабильных состояний		
Лед + $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$	−2,7	5,6
$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ + $Na_2SiO_3 \cdot 6H_2O$	46,8	39,8
$Na_2SiO_3 \cdot 6H_2O$ + $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$	59,8	48,0
$Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ + Na_2SiO_3	72,0	56,6
$Na_2SiO_3 \cdot 6H_2O$ (мет.)	62,9	53,0
$Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ (мет.)	72,7	57,5
б — диаграмма метастабильных состояний		
$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ + $Na_2SiO_3 \cdot 8H_2O$	47,6	42,2
$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$	47,9	42,9
$Na_2SiO_3 \cdot 8H_2O$	48,4	45,9

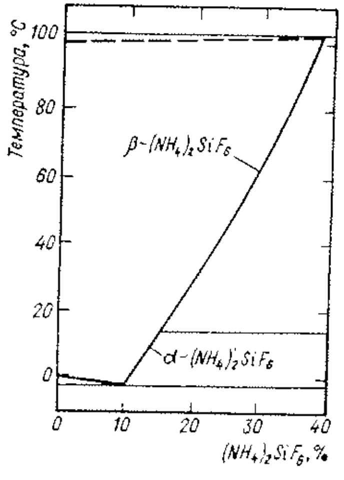


Рис. 2.19. Система $(NH_4)_2SiF_6$ — вода:

Особые точки	t, °С	C, %
Лед + α-$(NH_4)_2SiF_6$	−1,2	10,2
α-$(NH_4)_2SiF_6$ + β-$(NH_4)_2SiF_6$	14	15,5
Точка кипения	102,1	38,2

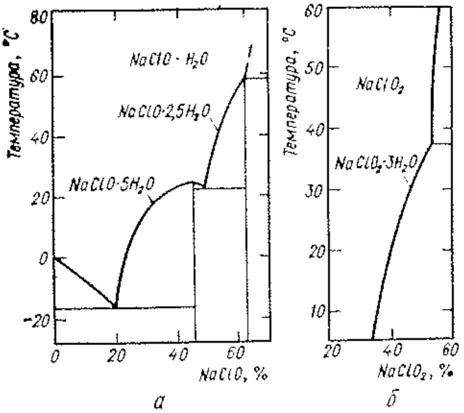


Рис. 2.20. Системы NaClO — вода и $NaClO_3$ — вода:

Особые точки	t, °С	C, %
а — NaClO — вода		
Лед + NaClO · $5H_2O$	—16,5	19,5
NaClO · $5H_2O$	24,5	45,3
NaClO · $5H_2O$+NaClO · · $2,5H_2O$	23,0	48,5
NaClO · $2,5H_2O$ + + NaClO · H_2O	57,5	(62,4)
б — $NaClO_2$ — вода		
Переходная точка	37,4	53

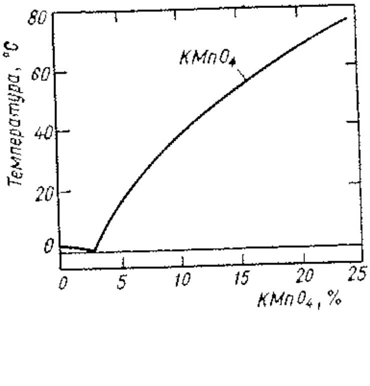


Рис. 2.21. Система $KMnO_4$ — вода:

Особые точки	t, °С	C, %
Эвтектика	—0,58	2,91

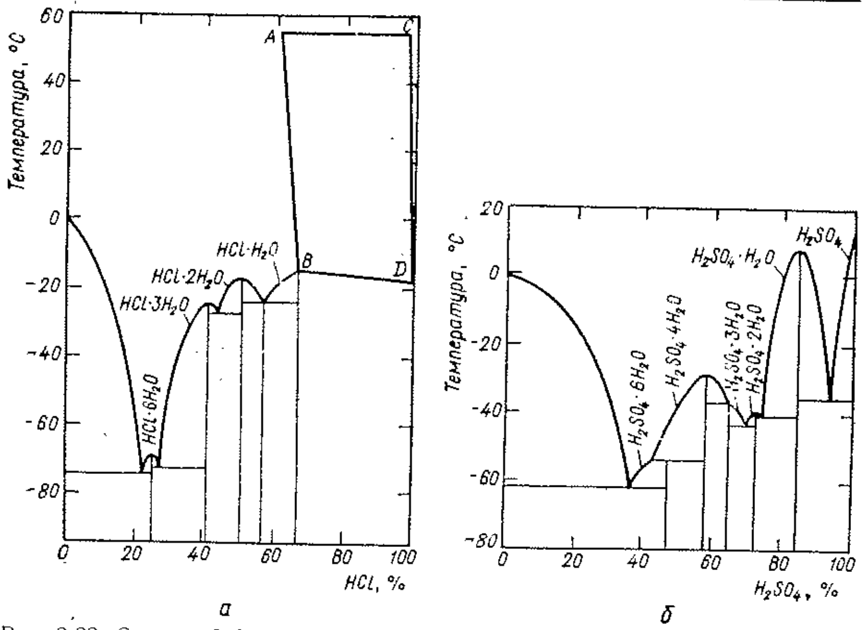


Рис. 2.22. Системы HCl — вода и H_2SO_4 — вода:

Особые точки	t, °C	C, %
а — HCl — вода		
Лед + $HCl \cdot 6H_2O$	−74,7	23,0
$HCl \cdot 6H_2O$	−70	25,0
$HCl \cdot 6H_2O$ + $HCl \cdot 3H_2O$	−73	26,6
$HCl \cdot 3H_2O$	−24,9	40,3
$HCl \cdot 3H_2O$ + $HCl \cdot 2H_2O$	−27,9	44,0
$HCl \cdot 2H_2O$	−17,7	50,3
$HCl \cdot 2H_2O$ + $HCl \cdot H_2O$	−23,5	57,3
$HCl \cdot H_2O$	−15,0	66,5 *
Лед + $HCl \cdot 3H_2O$ (мет.)	−87,5	24,8
б — H_2SO_4 — вода		
Лед + $H_2SO_4 \cdot 6H_2O$	−62,0	35,9
$H_2SO_4 \cdot 6H_2O$ + $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$	−53,7	42,6
$H_2SO_4 \cdot 4H_2O$	−28,4	57,2
$H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ + $H_2SO_4 \cdot 3H_2O$	−36,6	64,7
$H_2SO_4 \cdot 3H_2O$ + $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$	−42,7	69,5
$H_2SO_4 \cdot 2H_2O$	−39,5	73,1
$H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ + $H_2SO_4 \cdot H_2O$	−39,9	73,6
$H_2SO_4 \cdot H_2O$	8,56	84,5
$H_2SO_4 \cdot H_2O$ + H_2SO_4	−34,9	94,2
H_2SO_4	10,4	100
Лед + $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ (мет.)	−73,1	37,6
$H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ + $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ (мет.)	−47,5	67,8
$H_2SO_4 \cdot 3H_2O$ + $H_2SO_4 \cdot H_2O$ (мет.)	−52,9	72,5
Азеотропная точка	338,8	98,3

* При концентрации более 66,5% образуется вторая жидкая фаза, содержащая 99,9% HCl; линии *AB* и *CD* ограничивают область расслоения.

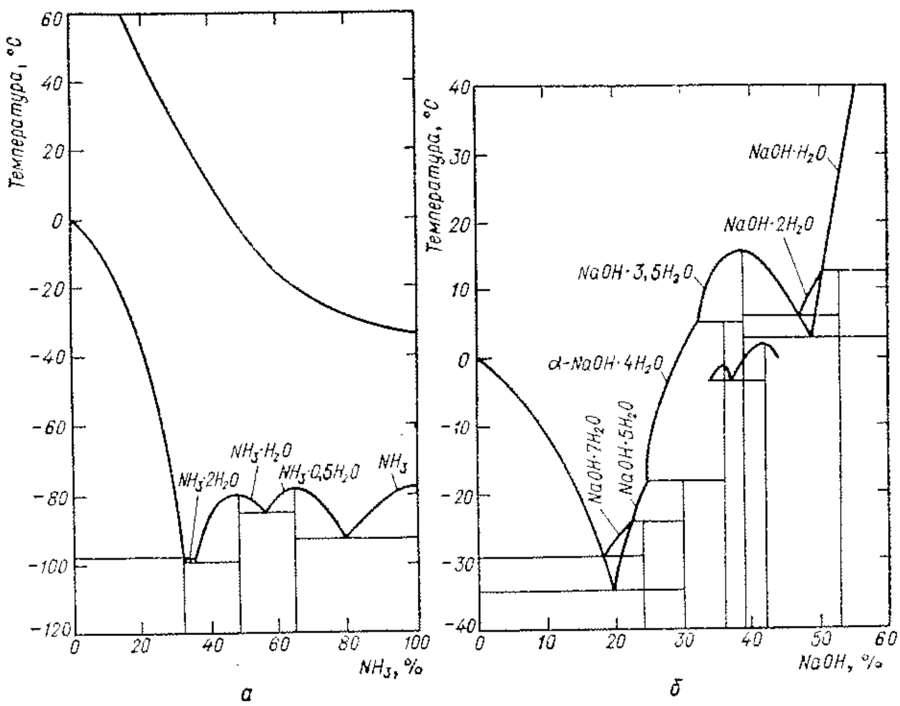


Рис. 2.23. Системы NH_3 — вода и NaOH — вода:

Особые точки	t, °C	C, %
а — NH_3 — вода		
Лед + $NH_3 \cdot 2H_2O$	—98	32,9
$NH_3 \cdot 2H_2O + NH_3 \cdot H_2O$	—98,8	35,3
$NH_3 \cdot H_2O$	—79	48,6
$NH_3 \cdot H_2O + NH_3 \cdot 0{,}5H_2O$	—85,1	56,3
$NH_3 \cdot 0{,}5H_2O$	—77,4	65,4
$NH_3 \cdot 0{,}5H_2O + NH_3$	—92,2	79,9
NH_3	—76,5	100
Лед + $NH_3 \cdot H_2O$ (мет.)	—103,3	33,9
б — NaOH — вода		
Лед + $NaOH \cdot 7H_2O$	—29	18,5
$NaOH \cdot 7H_2O + NaOH \cdot 5H_2O$	—24	22,3
$NaOH \cdot 5H_2O + \alpha$-$NaOH \cdot 4H_2O$	—18	24,7
α-$NaOH \cdot 4H_2O + NaOH \cdot 3{,}5H_2O$	5,10	32,4
$NaOH \cdot 3{,}5H_2O$	15,9	38,8
$NaOH \cdot 3{,}5H_2O + NaOH \cdot 2H_2O$	6,20	47,0
$NaOH \cdot 2H_2O + NaOH \cdot H_2O$	12,9	50,5
Точка кипения	314	...

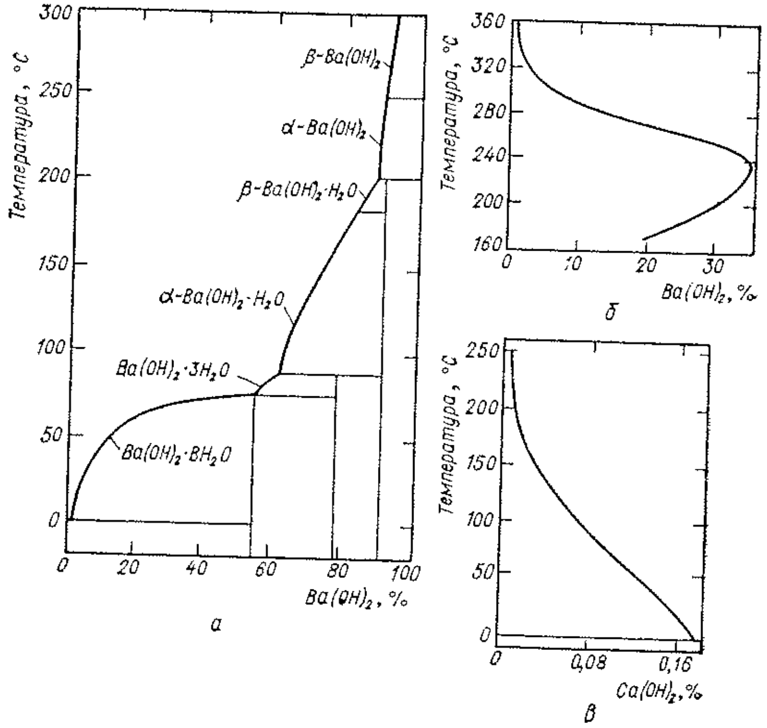


Рис. 2.24. Системы $Ba(OH)_2$ — вода и $Ca(OH)_2$ — вода

Особые точки	t, °С	C, %
а — $Ba(OH)_2$ — вода		
Лед + $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	—0,35	1,52
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	—78,3	(54)
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ + $Ba(OH)_2 \cdot 3H_2O$	78	57
$Ba(OH)_2 \cdot 3H_2O$ + α-$Ba(OH)_2 \cdot H_2O$	88	62,2
α-$Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ + β-$Ba(OH)_2 \cdot H_2O$	185	(83)
β-$Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ + α-$Ba(OH)_2 \cdot H_2O$	199	88,2
α-$Ba(OH)_2$ + β-$Ba(OH)_2$	250	(90)
б — то же в замкнутом объеме		
в — $Ca(OH)_2$ — вода		
Эвтектика	—0,116	0,172

Сведения об эвтектиках и других точках перехода для *а* и *б* отсутствуют.

2.4.2.2. Растворимость в бинарных системах

Приводится растворимость в системе неорганическое вещество — вода (в пересчете на безводное вещество в граммах на 100 г растворителя).
Обозначения: t — температура, °C; n — число молекул кристаллизационной воды в твердой фазе.

t	Растворимость	n
	Ag_2SO_4	
0	0,57	0
10	0,69	0
20	0,80	0
30	0,89	0
40	0,98	0
50	1,06	0
60	1,15	0
80	1,30	0
100	1,41	0
250	0,60	0
	AlF_3	
0	0,13	2,5
10	0,28	3
50	0,69	3
90	1,18	3
100	1,67	3
	As_2O_3	
0	1,21	0
20	1,81	0
40	2,90	0
50	3,50	0
60	4,40	0
98,5	8,18	0
	As_2O_5	
0	59,5	4
20	65,8	4
29,5	70,6	4+5/3
40	71,2	5/3
80	75,1	5/3
100	76,4	5/3
	$Ba(OH)_2$	
0	1,68	8
10	2,5	8
20	3,8	8
30	5,6	8
40	8,2	8
50	12,7	8
60	19,0	8
80	100,0	8

t	Растворимость	n
	$BaCl_2$	
0	31,6	2
10	33,7	2
20	36,2	2
30	38,7	2
40	41,2	2
50	43,7	2
60	46,4	2
80	52,2	2
100	58,7	2
	$BeSO_4$	
0	36,2	4
10	37,9	4
20	40,0	4
30	42,5	4
40	45,8	4
50	49,7	4
60	54,3	4
70	60,3	4
76	63,9	4+1
80	60,0	1
100	42,9	1
	$CaCl_2$	
−40	46,6	6
−30	48,8	6
−20	51,5	6
−10	55,0	6
0	59,5	6
10	65,0	6
20	74,5	6
30	100,6	6+4
40	115,5	4
45,3	129,9	4+2
50,0	132,0	2
60	137,0	2
70	141,6	2
80	147,0	2
90	152,5	2
100	158,4	2
150	204,9	2
175,5	298,4	2+1
200	311,5	1
250	341	1
260	(348)	1+0
300	400	0

t	Растворимость	n
	$Ca(HCO_3)_2$	
0	16,4	0
20	16,7	0
40	17,0	0
60	17,5	0
80	17,8	0
100	18,3	0
	$Ca(OH)_2$	
0	0,176	0
10	0,170	0
20	0,160	0
30	0,148	0
40	0,137	0
50	0,127	0
60	0,114	0
80	0,092	0
100	0,072	0
150	0,035	0
200	0,012	0
250	0,006	0
	$CaHPO_4$	
40	0,038	2
60	0,105	2
	$CaSO_4$	
0	0,172	2
10	0,192	2
20	0,206	2
30	0,212	2
40	0,211	2
42	(0,212)	2+0
50	0,180	0
60	0,149	0
80	0,102	0
100	0,066	0
150	0,022	0
200	0,007 5	0
250	0,004 0	0
300	0,002 5	0

Продолжение

t	Растворимость	n
$CdCl_2$		
0	89,8	2,5
10	101,2	2,5
20	114,1	2,5
30	128,3	2,5
34	134,7	2,5
40	134,7	1
60	136,4	1
80	140,4	1
100	146,9	1
$CdSO_4$		
0	75,6	8/3
10	75,9	8/3
20	76,4	8/3
30	77,5	8/3
40	78,6	8/3
43,5	79,2	8/3+1
50	77,0	1
80	67,2	1
100	58,0	1
113	52,7	1+0
150	23,6	0
190	3,6	0
$CoCl_2$		
0	43,5	6
10	47,7	6
20	52,9	6
30	59,7	6
40	69,5	6
49	85,2	6+4
58	93,8	4+2
80	97,6	2
100	106,2	2
$CoSO_4$		
0	24,7	7
10	30,8	7
20	35,5	7
40	48,8	7
43,3	60,0	7+6
50	51,1	6
64,2	58,0	6+1
80	49,3	1
100	38,5	1

t	Растворимость	n
CrO_3		
0	163	0
20	167	0
60	175	0
100	199	0
CsCl		
0	161,4	0
20	186,5	0
60	299,7	0
100	270,5	0
CsOH		
15	385,6	0
30	303,0	0
Cs_2SO_4		
0	167,5	0
20	178,7	0
60	199,9	0
100	220,3	0
$CuCl_2$		
0	69,2	2
20	74,5	2
60	89,4	2
100	110,5	2
$FeCl_2$		
0	49,7	6
12,3	60,3	6+4
20	62,6	4
30	65,6	4
40	68,6	4
60	78,3	4
76,5	90,1	4+2
100	94,2	2
H_3BO_3		
0	2,77	0
10	3,65	0
20	4,87	0
30	6,77	0
40	8,90	0
50	11,39	0
80	23,54	0
100	38,0	0

t	Растворимость	n
$HgCl_2$		
0	4,66	0
10	5,43	0
20	6,59	0
30	8,14	0
40	10,20	0
50	13,19	0
80	30,9	0
100	58,3	0
Hg_2I_2		
18	0,004	0
25	0,006	0
I_2		
0	0,01	0
10	0,02	0
20	0,03	0
30	0,04	0
40	0,05	0
50	0,07	0
80	0,22	0
100	0,45	0
KCl		
0	28,0	0
10	31,2	0
20	34,4	0
30	37,4	0
40	40,3	0
50	43,1	0
80	51,1	0
100	56,0	0
150	68,0	0
200	81,5	0
300	117,4	0
$KHCO_3$		
0	22,7	0
10	27,9	0
20	33,3	0
30	39,1	0
40	45,6	0
50	52,7	0
60	60,0	0
70	68,3	0

Продолжение

t	Растворимость	n
	KOH	
0	97,2	2
10	102,4	2
20	112,4	2
33	131,5	2+1
40	135,3	1
60	147,5	1
80	162,5	1
100	179,3	1
	K_2HPO_4	
0	85,6	6
10	120	6
14,3	...	6+3
20	159,8	3
40	210,6	3
48,3	...	3+0
63	267,5	0
	KH_2PO_4	
0	14,8	0
20	22,6	0
60	50,1	0
90	83,5	0
	K_3PO_4	
0	79,4	7
10	88,1	7
20	98,1	7
30	113,1	7
40	135,3	7
45,4	...	7+3
60	178,5	3
	K_2SO_4	
0	7,18	1
9,7	9,25	1+0
10	9,3	0
20	11,1	0
30	13,0	0
40	14,8	0
50	16,5	0
80	21,4	0
100	24,1	0

t	Растворимость	n
	$LaCl_3$	
0	92,8	7
25	97,2	7
50	108,1	7
92	170,3	7
	$La_2(SO_4)_3$	
0	3	9
30	1,9	9
50	1,5	9
100	0,69	9
	LiCl	
0	68,3	2
20	83,2	2+1
60	98,8	1
96	127,3	1+0
100	128,8	0
	Li_2CO_3	
0	1,53	0
25	1,27	0
50	1,01	0
100	0,72	0
200	0,30	0
	LiOH	
0	12,7	1
20	12,8	1
60	13,8	1
100	17,5	1
	Li_3PO_4	
0	0,022	0
20	0,030	0
	Li_2SO_4	
0	36,0	1
20	34,7	1
75	31,9	1
100	30,9	1
150	29,3	1
200	29,4	1
	$MgCl_2$	
—30	28,5	12
—20	36,4	12

t	Растворимость	n
—16,7	47,5	12+8
—10	50,2	8
—3,4	52,9	8+6
0	52,9	6
10	53,8	6
20	54,8	6
30	56,0	6
60	61,3	6
100	73,0	6
116,7	86,9	6+4
150	95,3	4
181	125,7	4+2
200	135,3	2
300	210,6	2
	$MgNH_4PO_4$	
0	0,023	x
20	0,052	x
40	0,036	x
80	0,019	x
	$Mg(NO_3)_2$	
—18	61,3	9+6
20	70,1	6
60	91,9	6
90	137,0	6
	$MgSO_4$	
0	25,5	12
1,8	26,7	12+7
10	30,4	7
20	35,1	7
30	39,7	7
48,1	49,1	7+6
60	54,8	6
70	59,2	6+1
80	54,8	1
100	50,2	1
150	24,1	1
200	1,5	1
250	0,5	1
	$MnCl_2$	
0	63,4	4
20	73,9	4
40	88,6	4
58,1	(106)	4+2
80	112,7	2
100	115,3	2
0	120	2

Продолжение

$MnSO_4$

t	Растворимость	n
0	52,9	7
8,6	59,2	7+5
20	62,9	5
24,5	64,7	5+1
30	62,9	1
60	53,6	1
100,7	35,3	1

NH_4HCO_3

t	Растворимость	n
0	11,9	0
10	16,1	0
20	21,7	0
30	28,4	0
40	36,6	0
60	59,2	0
80	109,2	0
100	355	0

$(NH_4)_3PO_4$

t	Растворимость	n
0	9,4	3
25	23,8	3
50	37,7	3

$NH_4H_2PO_4$

t	Растворимость	n
0	22,6	0
20	35,3	0
40	57,0	0
80	118,3	0
100	173,2	0

NH_4CNS

t	Растворимость	n
0	119,8	0
20	170	0
30	208	0
70	431	0

Na_2HAsO_4

t	Растворимость	n
0	5,9	12
10	13,0	12
20,5	35,3	12+7
25	41,5	7
56,2	133,1	7+5
67,4	184,1	5+1
99,5	198,5	1+0

$NaBO_2$

t	Растворимость	n
0	16,4	4
20	25,4	4
54	60,9	4+2
80	84,5	2
100	125,2	2

$Na_2B_4O_7$

t	Растворимость	n
10	1,6	10
20	2,5	10
30	3,9	10
58,5	17,1	10+4
80	24,3	4
100	39,1	4

$NaHCO_3$

t	Растворимость	n
0	6,89	0
10	8,17	0
20	9,59	0
30	11,1	0
40	12,7	0
60	16,4	0
80	20,2	0
100	24,3	0
150	37,9	0
200	74,8	0

Na_2CrO_4

t	Растворимость	n
0	31,8	10
19,4	78,9	10+6
25,9	85,2	6+4
40	95,3	4
64	122,7	4+0
80	124,7	0
100	126,7	0

$Na_2Cr_2O_7$

t	Растворимость	n
0	164	2
20	180	2
40	211	2
60	260	2
85	400	2+0
100	418	0

NaI

t	Растворимость	n
0	159,7	2
20	179,3	2
40	205	2
68,2	293,4	2+0
100	302	0

Na_2MoO_4

t	Растворимость	n
0	44,2	10
10	64,7	2
50	69	2
100	83,8	2

$NaNO_2$

t	Растворимость	n
0	71,4	0
20	89,2	0
40	95,7	0
80	135,5	0
100	160	0

$NaNO_3$

t	Растворимость	n
0	72,7	0
20	87,6	0
50	114,1	0
80	149	0
100	176	0
150	280	0
200	495	0

Na_2SO_4

t	Растворимость	n
0	4,5	10
10	9,6	10
20	19,2	10
32,4	49,8	10+р*
50	46,6	Р
80	43,3	Р
100	42,3	Р
150	42,1	Р
235	46,4	Р+м**
300	24,1	М
350	2,4	М
380	0,4	М

$NiCl_2$

t	Растворимость	n
0	53,4	6
28,8	71,2	6+4
64,3	85,5	4+2
100	87,6	2

* Безводный ромбический.

** Безводный моноклинный.

Продолжение

t	Растворимость	n
	$NiSO_4$	
0	28,1	7
30,7	44,3	7+6
84,8	69,3	6+1
150	123,2	1
195	79,2	1
	$PbCl_2$	
0	0,673	0
20	0,978	0
30	1,19	0
50	1,78	0
80	2,62	0
100	3,25	0
	$PbSO_4$	
0	0,003 3	0
10	0,003 8	0
20	0,004 3	0
30	0,004 8	0
50	0,005 7	0
	$SbCl_3$	
0	601,6	0
25	988,1	0
40	1 368	0
60	4 531	0
	SeO_2	
7	216	1
22	264	1
42	344	1
65	471	1
	$SnCl_2$	
0	83,9	0
15	269,8	0
	$SnSO_4$	
19	18,8	0
100	18,1	0
	$SrCl_2$	
0	44,3	6
20	53,1	6
40	65,8	6
61,3	87,3	6+2
80	93,1	6
100	102,0	6
	$Sr(OH)_2$	
0	0,41	8
20	0,81	8
40	1,77	8
60	3,68	8
80	8,3	8
100	27,9	8
	$SrSO_4$	
0	0,011 3	0
20	0,011 4	0
40	0,011 5	0
	$ZnCl_2$	
0	207,6	3
20	367	1,5
40	453	0
60	495	0
80	549	0
100	614	0
	$ZnSO_4$	
0	41,8	7
20	54,1	7
38	69,2	7+6
51,5	77,9	6+1
70	70,9	1
100	67,2	1
200	60,5	1
250	11,1	0

2.4.2.3. Растворимость в тройных системах

Приведены значения растворимости, % по массе, для насыщенных водных растворов двух соединений и состав твердой фазы.

Обозначения: I — первое в строке соединение системы; II — второе в строке соединение системы; t — температура, °C.

t	Жидкая фаза		Твердая фаза
	I	II	
$H_2SO_4 - CaSO_4 - H_2O$			
25	25,00	0,132	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
	17,49	0,208	
	7,19	0,272	
	1,61	0,236	
	0,49	0,214	
	0	0,213	
43	25,04	0,213	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
	17,54	0,320	
	7,22	0,399	
	1,62	0,312	
	0,49	0,25	
	0	0,22	

Продолжение

t	Жидкая фаза I	Жидкая фаза II	Твердая фаза
H_2SO_4 — $FeSO_4$ — H_2O			
50	10,38	26,23	
	21,27	15,63	$FeSO_4 \cdot H_2O$
	28,49	10,11	
	41,92	2,91	
	51,90	0,67	
	61,16	0,16	
	71,25	0,09	
	82,04	0,36	$FeSO_4 \cdot H_2O + FeSO_4$
	83,40	0,45	$FeSO_4$
	91,30	0,21	
90	10,28	19,44	$FeSO_4 \cdot H_2O$
	20,12	14,93	
	29,07	9,99	
	44,37	2,71	
	63,27	0,36	
	73,31	0,26	
	84,13	0,82	$FeSO_4 \cdot H_2O + FeSO_4$
	91,39	0,58	
K_2SO_4 — $MgSO_4$ — H_2O			
25	10,75	0	K_2SO_4
	10,85	5,05	
	10,99	12,63	$K_2SO_4 + K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$
	9,89	14,28	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$
	7,32	20,32	
	4,90	26,02	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O + MgSO_4 \cdot 7H_2O$
	4,93	26,26	
	3,4	26,61	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
	0	26,65	
50	14,14	0	K_2SO_4
	14,34	5,95	
	13,47	13,80	
	12,95	17,02	$K_2SO_4 + K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$
	13,06	17,36	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$
	5,57	29,31	
	4,21	32,28	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O + MgSO_4 \cdot 6H_2O$
	4,40	32,43	
	2,60	32,76	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$
	0	33,50	
99,5	19,25	0	K_2SO_4
	19,46	7,34	
	18,84	18,00	K_2SO_4 (мет.)
	18,9	14,50	$K_2SO_4 + K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$

Продолжение

t	Жидкая фаза I	Жидкая фаза II	Твердая фаза
$K_2SO_4 — MgSO_4 — H_2O$			
99,5	14,26	18,12	$K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$
	5,54	27,44	
	3,31	31,00	$K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4 + MgSO_4 \cdot H_2O$
	0	33,27	$MgSO_4 \cdot H_2O$
$NaCl — CaSO_4 — H_2O$ *			
25	0	2,08	...
	0,71	2,25	
	5,67	3,14	
	15,78	4,33	
	47,36	6,10	
	129,6	7,48	
	161,6	6,96	
	196,1	6,64	
	246,2	6,28	
$NaCl — KCl — H_2O$			
25	26,48	0	NaCl
	22,11	8,16	
	20,42	11,14	NaCl + KCl
	13,45	15,17	KCl
	0	26,52	
50	26,93	0	NaCl
	19,09	14,78	NaCl + KCl
100	28,29	0	NaCl
	16,85	21,74	NaCl + KCl
	13,35	24,38	KCl
	0	36,03	
400	17,6	52,9	KCl
594	37,4	56,1	NaCl
590	13,2	74,8	KCl
$NaCl — MgCl_2 — H_2O$			
25	2,78	25,83	NaCl
	0,34	35,44	$NaCl + MgCl_2 \cdot 6H_2O$
	0	35,65	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
50	0,41	36,94	$NaCl + MgCl_2 \cdot 6H_2O$
100	2,50	31,72	NaCl
	0,47	41,65	$NaCl + MgCl_2 \cdot 6H_2O$

* Растворимость в г/дм³.

Продолжение

t	Жидкая фаза		Твердая фаза
	I	II	
$NaCl - MgCl_2 - H_2O$			
150	0,8	40,85	$NaCl$
	0,1	51,7	$NaCl + MgCl_2 \cdot 4H_2O$
200	1,05	46,9	$NaCl$
	Следы	56,8	$NaCl + MgCl_2 \cdot 2H_2O$
$NaCl - Na_2CO_3 - H_2O$			
25	21,3	7,9	$NaCl$
	15,45	7,25	$NaCl + Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$
	13,0	18,4	$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$
	11,8	19,0	$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O + Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$
	10,8	18,8	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$
	5,6	19,6	
	0	22,7	
60	17,8	13,9	$NaCl + Na_2CO_3 \cdot H_2O$
	14,5	16,6	$Na_2CO_3 \cdot H_2O$
	10,9	20,2	$Na_2CO_3 \cdot H_2O$
	7,2	24,0	
	0	31,8	
$NaCl - Na_2SO_4 - H_2O$			
−21,7	22,8	0,12	$NaCl \cdot 2H_2O + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ + лед
(−20)	23,0	0,24	$NaCl \cdot 2H_2O + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
	21,6	0,37	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ + лед
	21,7	0	Лед
−10,6	24,2	0,79	$NaCl \cdot 2H_2O + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
	13,5	1,90	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ + лед
	13,8	0	Лед
0	25,3	1,39	$NaCl \cdot 2H_2O + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
	14,8	1,11	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
	0	4,32	
0,1	25,3	1,41	$NaCl + NaCl \cdot 2H_2O + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
10,2	26,0	0	$NaCl$
	24,3	3,39	$NaCl + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
	17,2	3,26	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
	8,78	4,07	
	0	8,42	
15	26,36	0	$NaCl$
	23,2	5,41	$NaCl + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
	0	11,97	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
17,9	22,3	7,57	$NaCl + Na_2SO_4 + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
20	26,4	0	$NaCl$
	24,5	3,63	
	22,5	7,36	$NaCl + Na_2SO_4$
	20,4	9,16	$Na_2SO_4 + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$

Продолжение

t	Жидкая фаза I	Жидкая фаза II	Твердая фаза
$NaCl - Na_2SO_4 - H_2O$			
20	13,7	8,76	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
	7,91	10,59	
	0	16,2	
25	26,6	0	NaCl
	24,6	3,35	
	22,65	7,06	$NaCl + Na_2SO_4$
	18,4	10,4	Na_2SO_4
	14,50	14,50	$Na_2SO_4 + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
	7,66	16,0	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
	0	21,7	
30	22,95	6,68	$NaCl + Na_2SO_4$
	18,0	9,70	Na_2SO_4
	12,2	16,2	
	5,68	25,0	$Na_2SO_4 + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
	3,35	26,0	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
	0	29,0	
50	26,9	0	NaCl
	25,4	2,56	
	24,1	2,55	$NaCl + Na_2SO_4$
	16,1	11,3	Na_2SO_4
	7,85	20,8	
	0	31,8	
75	27,4	0	NaCl
	26,4	2,14	
	25,25	4,95	$NaCl + Na_2SO_4$
	16,5	10,2	Na_2SO_4
	7,76	19,7	
	0	30,3	
100	28,6	0	NaCl
	27,2	1,84	
	25,9	4,51	$NaCl + Na_2SO_4$
	18,4	8,75	Na_2SO_4
	7,67	18,6	
	0	29,7	
105	28,3	0	NaCl
	26,1	4,44	$NaCl + Na_2SO_4$
109,1	26,4	5,01	
150	27,5	4,85	Na_2SO_4
	22,60	7,25	
	18,85	8,8	
	14,65	11,95	
	7,1	19,5	
	3,45	24,3	
200	22,45	8,75	
250	20,85	11,2	
300	22,15	11,7	

Продолжение

t	Жидкая фаза I	Жидкая фаза II	Твердая фаза
$CO_2 - MgCO_3$ * $- H_2O$			
0	3,410	1,526	$MgCO_3 \cdot 5H_2O$
5	2,962	1,363	
	3,232	1,530	$MgCO_3 \cdot 3H_2O$
10	2,736	1,314	
20	2,109	0,986	
	2,606	1,256	$MgCO_3 \cdot 5H_2O$
30	1,572	0,763	$MgCO_3 \cdot 3H_2O$
40	1,206	0,602	
50	0,922	0,472	

* В пересчете на MgO.

2.4.3. Растворимость неорганических веществ при высоких температурах

2.4.3.1. Труднорастворимые соединения

Температура, °C	Растворимость, мг/кг растворителя					
	$Mg(OH)_2$	$CaCO_3$	$CaSO_4$	$Ca(OH)_2$	SiO_2	SiO_2 (амфотерная)
100	4,36	**24,0**	**670,0**	720	...	...
125	...	...	...	520	...	...
143	2,62	...	...	...	...	...
150	...	...	...	350	...	...
151	...	...	...	...	50	610
158	1,98	...	...	...	...	...
175	...	...	...	200	...	...
179	0	19,5	134,0	...	163	755
197,3	—	...	...	...	245	860
200,0	—	...	...	120	...	...
211,4	—	**17,2**	**62,0**	...	305	940
232,8	—	16,0	...	...	214	1 095
249,2	—	15,2	...	...	...	...
250,0	—	...	...	60	...	...
262,7	—	14,5	...	...	535	1 370

Продолжение

Температура, °C	Растворимость, мг/кг растворителя					
	$Mg(OH)_2$	$CaCO_3$	$CaSO_4$	$Ca(OH)_2$	SiO_2	SiO_2 (амфотерная)
274,3	—	13,9	28,0	...	...	...
284,5	—	13,4	...	...	...	...
289,2	—	...	...	...	640	1 590
293,6	—	12,7	24,0	...	...	...
301,9	—	11,8	...	...	...	...
309,5	—	10,9	17,0	...	690	1 780
316,5	—	...	...	...	700	...
323,1	—	...	10,0	...	715	1 900
329,3	—	...	...	...	725	...
335,1	—	...	8,5	...	725	2 050
345,7	—	...	7,2	...	700	2 100
355,3	—	...	6,8	...	645	...
364,2	—	...	6,0	...	526	...
372,2	—	...	...	...	350	...
374,4	—	...	...	...	230	...

2.4.3.2. Хорошорастворимые соединения

Вещество	Растворимость, г/кг раствора, при температуре, °C									
	100	125	150	175	200	250	300	350	400	500
$BaCl_2 \cdot H_2O$	...	656	656	681	712	848	...	...	...	...
$BaCl_2$	...	...	...	...	...	...	996	976	(330)	...
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	1 584	1 756	2 049	...	...	...	...	...	...	...
$CaCl_2 \cdot H_2O$	...	...	...	2 984	3 115	3 410	4 000 (безводн.)	...	...	...
$K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$	1 558	1 900	...	...	...	...	...	...	...	...
KCl	...	...	2 270 (152°)	...	2 740	...	...	...	...	...
$KOH \cdot H_2O$	560	618	680	748	815	980	1 174	...	1 732	2 720
KOH	7 930	...	...	...	13 710	...	37 460	...	...	...

Продолжение

Вещество	Растворимость, г/кг раствора, при температуре, °C									
	100	125	150	175	200	250	300	350	400	500
K_2SO_4	241	269	297	...	342	361	340	72	...	...
$MgCl_2 \cdot 4H_2O$	...	...	953	1 257 (181°)	...	...	...	...	...	...
$MgCl_2 \cdot 2H_2O$	...	...	...	...	1 353	1 704	2 106	...	...	...
$MgSO_4 \cdot H_2O$	502	402	241	67	15	5	...	...	...	...
NH_4Cl	786	950	1 100	1 300	1 532	2 125	3 048	4 618	8 091	...
$(NH_4)_2SO_4$	1 020	...	1 250	...	1 780	1 790	2 250	2 850	3 700	...
Na_2CO_3	...	418	378	342	306	207	93	(10)	...	...
Na_2CrO_4	1 267	1 300	1 330	...	1 410	1 590	1 970	2 660	...	...
$Na_2Cr_2O_7$	4 180	4 500	...	...	...	...	...	...	...	...
$NaCl$	394	...	424	...	460	511	600	724	873	1 222
$NaHCO_3$	243	302	379	495	748	...	...	...	...	...
$NaOH$	3 370	3 740	4 180	...	5 540	...	28 410	...	...	...
Na_2SO_4	423	418	421	431	444	431	241	24	4 (380°)	...

2.4.4. Произведение растворимости труднорастворимых в воде соединений

Произведение растворимости ПР электролита A_mB_n, диссоциирующего по схеме $A_mB_n \rightarrow mA^{n+} + nB^{m-}$, равно $a_A^m a_B^n$, где a_A — активность катиона, a_B — активность аниона. Растворимость электролита S выражена в граммах вещества на 100 г воды.

Вещество	t, °C	ПР	—lg ПР	S
Ag_2CO_3	25	$6{,}15 \cdot 10^{-12}$	11,2	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$
$AgCl$	25	$1{,}56 \cdot 10^{-10}$	9,81	$1{,}80 \cdot 10^{-4}$
	50	$1{,}32 \cdot 10^{-9}$	8,98	$5{,}23 \cdot 10^{-4}$
	100	$2{,}15 \cdot 10^{-8}$	7,67	$2{,}10 \cdot 10^{-3}$
AgI	25	$1{,}50 \cdot 10^{-16}$	15,83	$2{,}90 \cdot 10^{-7}$
$AgOH$	25	$1{,}93 \cdot 10^{-8}$	7,71	$1{,}73 \cdot 10^{-3}$
Ag_2S	20	$5{,}70 \cdot 10^{-51}$	50,25	...
Ag_2SO_4	25	$7{,}70 \cdot 10^{-5}$	4,11	0,84
$Al(OH)_3$	18	$5{,}1 \cdot 10^{-33}$	32,3	...
$BaCO_3$	25	$8{,}1 \cdot 10^{-9}$	8,1	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$
$BaSO_4$	25	$1{,}08 \cdot 10^{-10}$	9,97	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$
$Be_2O(OH)_2$	25	$2{,}7 \cdot 10^{-10}$	9,57	$2{,}72 \cdot 10^{-3}$
$Bi(OH)_3$	18	$4{,}3 \cdot 10^{-31}$	30,37	$2{,}9 \cdot 10^{-7}$
$CaCO_3$	15	$9{,}9 \cdot 10^{-9}$	8,01	$1 \cdot 10^{-3}$
	25	$4{,}8 \cdot 10^{-9}$	8,32	...
CaF_2	18	$3{,}4 \cdot 10^{-11}$	10,47	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$

Продолжение

Вещество	t, °C	ПР	—lg ПР	S
$Ca(OH)_2$	18	$5{,}47 \cdot 10^{-6}$	5,26	$8{,}21 \cdot 10^{-3}$
$CaHPO_4$	25	$\sim 5 \cdot 10^{-6}$	~5,3	$\sim 3 \cdot 10^{-3}$
$Ca_3(PO_4)_2$	25	$1 \cdot 10^{-25}$	25,0	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$
$CaSO_4$	10	$6{,}1 \cdot 10^{-5}$	4,2	0,10
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	25	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	3,89	0,20
$Cd(OH)_2$	25	$2{,}3 \cdot 10^{-14}$	13,64	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$
CdS	25	$1{,}2 \cdot 10^{-28}$	27,92	...
$Co(OH)_2$	25	$1{,}6 \cdot 10^{-18}$	17,80	$6{,}8 \cdot 10^{-6}$
$Cr(OH)_2$	18	$2{,}0 \cdot 10^{-20}$	19,70	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$
$Cr(OH)_3$	25	$6{,}7 \cdot 10^{-31}$	30,18	$1{,}3 \cdot 10^{-7}$
$CuCO_3$	25	$2{,}36 \cdot 10^{-10}$	9,64	$1{,}9 \cdot 10^{-4}$
$Cu(OH)_2$	25	$5{,}6 \cdot 10^{-20}$	19,25	...
CuS	20	$3{,}2 \cdot 10^{-38}$	37,5	...
$FeCO_3$	25	$2{,}1 \cdot 10^{-11}$	10,68	$5{,}3 \cdot 10^{-5}$
$Fe(OH)_2$	25	$1{,}65 \cdot 10^{-15}$	14,88	$6{,}2 \cdot 10^{-5}$
$Fe(OH)_3$	18	$3{,}8 \cdot 10^{-38}$	37,4	...
FeS	18	$3{,}7 \cdot 10^{-19}$	18,43	...
H_2SiO_3 ($H_2SiO_3 \rightleftarrows HSiO_3^- + H^+$)	25	$1{,}0 \cdot 10^{-10}$	10	...
Hg_2CO_3	25	$9 \cdot 10^{-17}$	16,05	$4{,}4 \cdot 10^{-7}$
Hg_2Cl_2	25	$1{,}1 \cdot 10^{-18}$	17,96	...
$Hg_2(OH)_2$	18	$7{,}8 \cdot 10^{-24}$	23,11	...
$Hg(OH)_2$	25	$4{,}3 \cdot 10^{-16}$	15,37	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$
Hg_2S	25	$5 \cdot 10^{-40}$	39,3	...
HgS	18	$4 \cdot 10^{-53}$	52,4	...

2.4.5. Растворимость органических веществ, встречающихся

2.4.5.1. Растворимость твердых органических веществ

Значения приводятся в граммах безводного вещества, содержащегося в 100 г
Обозначение: n — число молекул кристаллизационной воды в твер

Вещество	n	Темпера			
		0	10	20	30
Органические кислоты					
Адипиновая	0	...	...	...	...
Аскорбиновая	0	11,96	15,1	18,31	21,36
Бензойная	0	0,17	0,21	0,29	0,41
Винная	0	8,4	12,3	17,1	22,5
Каприловая	0	0,044	...	0,068	0,079
Каприновая	0	0,009	...	0,015	0,018
Капроновая	0	0,864	...	0,968	1,019
Лауриновая	0	0,037	...	0,0055	0,0063
Лимонная	1	49,0	54,2	59,4	64,7
	0	...	...	...	...
Малеиновая	0	28,2	34,6	41,1	47,5

• При указанных температурах плавления вещества смешиваются с водой в неогран

Продолжение

Вещество	t, °C	ПР	−lg ПР	S
Hg_2SO_4	25	$6,2 \cdot 10^{-7}$	6,21	$3,9 \cdot 10^{-2}$
Li_2CO_3	25	$1,7 \cdot 10^{-3}$	2,77	0,55
$MgCO_3$	20	$2 \cdot 10^{-4}$	3,68	0,12
$MgCO_3 \cdot 3H_2O$	12	$2,6 \cdot 10^{-5}$	4,59	$7,0 \cdot 10^{-2}$
MgF_2	18	$7,1 \cdot 10^{-9}$	8,15	$7,5 \cdot 10^{-3}$
$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	25	$5,5 \cdot 10^{-12}$	11,26	$6,4 \cdot 10^{-4}$
$Mg(OH)_2$	25	$3,07 \cdot 10^{-11}$	10,51	$1,15 \cdot 10^{-3}$
$MnCO_3$	18	$8,8 \cdot 10^{-11}$	9,16	$3,4 \cdot 10^{-4}$
$Mn(OH)_2$	18	$4 \cdot 10^{-14}$	13,4	$1,9 \cdot 10^{-4}$
MnS	18	$7 \cdot 10^{-16}$	15,15	$2,3 \cdot 10^{-7}$
$NiCO_3$	25	$1,3 \cdot 10^{-7}$	6,89	$4,3 \cdot 10^{-3}$
$Ni(OH)_2$	25	$1,6 \cdot 10^{-14}$	13,8	$1,5 \cdot 10^{-4}$
$PbCO_3$	25	$1,5 \cdot 10^{-13}$	12,82	...
$PbCl_2$	25	$1,7 \cdot 10^{-5}$	4,77	...
$Pb(OH)_2$	25	$1,0 \cdot 10^{-15}$	15,0	$1,5 \cdot 10^{-4}$
PbS	18	$1,1 \cdot 10^{-29}$	28,96	...
$PbSO_4$	25	$1,6 \cdot 10^{-8}$	7,80	$3,8 \cdot 10^{-3}$
$Sn(OH)_2$	25	$5,0 \cdot 10^{-26}$	25,3	$3,3 \cdot 10^{-5}$
$Sn(OH)_4$	25	$1,0 \cdot 10^{-56}$	56	...
$SrCO_3$	25	$1,6 \cdot 10^{-9}$	8,8	$6,0 \cdot 10^{-4}$
SrF_2	25	$3,0 \cdot 10^{-9}$	8,5	...
$Sr(HCO_3)_2$	25	$1,83 \cdot 10^{-6}$	5,74	...
$SrSO_4$	25	$2,8 \cdot 10^{-7}$	6,55	...
$ZnCO_3$	25	$6,0 \cdot 10^{-11}$	10,22	...
$Zn(OH)_2$	25	$1,3 \cdot 10^{-17}$	16,89	$1,4 \cdot 10^{-5}$

в промышленных сточных водах

раствора (% по массе).
дой фазе.

тура, °C					Примечание
40	50	60	80	100	
4,87	8,46	15,0	...	...	Т. пл.* = 100 °С
24,67	27,67	29,75	33,54	...	—
0,56	0,77	1,15	2,64	5,55	Выше 70° С два слоя
30,2	37,3	43,9	55,6	64,9	—
0,089	0,101	0,113	...	0,25	—
0,021	0,025	0,027	...	(0,10)	—
...	...	1,171	...	...	—
0,0071	...	...	...	0,0087	—
...	...	...	...	...	—
68,3	70,9	73,5	78,8	84,0	—
54,1	59,1	64,0	73,9	...	—

ченном количестве.

Вещество	n	Темпера			
		0	10	20	30
Малоновая	0	52,0	56,5	60,5	64,0
Миристиновая	0	0,0013	...	0,0020	0,0024
Пеларгоновая	0	0,01	...	0,026	0,032
Пикриновая	0	1,014	1,09	1,21	1,48
Салициловая	0	0,09	...	0,22	(0,30)
Сульфаниловая	0	0,64	0,83	1,07	1,47
Фталевая	0	...	...	0,6	...
Фумаровая	0	0,231	0,330	0,499	0,744
Щавелевая	2	3,42	5,73	8,69	12,5
Энантовая	0	0,190	...	0,244	0,271
Яблочная	0	47,0	51,4	55,8	60,2
Янтарная	0	2,72	4,31	6,28	9,50
Соли органических кислот					
Ацетат					
бария	3	36,9	38,7	41,6	...
	1	...	...	...	42,9
калия	1,5	68,4	70,0	71,9	73,9
	0,5	...	...	...	...
кальция	2	27,2	26,5	25,8	25,3
	1	...	...	...	...
натрия	3	26,6	29,0	31,7	35,3
свинца	3	16,5	22,8	30,7	41,1
Оксалат					
аммония	1	2,3	3,1	4,3	5,7
калия	1	20,3	24,2	26,7	28,5
натрия	0	2,6	3,0	3,3	3,7
Салицилат					
калия (*орто*)	0	44,1	49,5	52,3	56,2
натрия	0	22,0	30,0	50,0	51,9
Тартрат					
аммония	0	31,0	35,5	38,6	41,3
калия—натрия	4	...	...	38,8	50,2
Формиат					
натрия	3	30,5	38,5	44,8	50,6
	0	...	...	...	...
калия	0	...	...	77,0	78,2
Другие органические вещества					
Гидрохинон	0	(6,5)	...	6,7	...
Глицин	0	12,4	15,3	18,4	21,6
Глюкоза	1	35	...	...	54,6
Маннит	0	9,39	12,0	15,6	20,1
Молочный сахар	1	10,6	...	...	...
Мочевина	0	40,0	46,0	52,0	57,5
Пирокатехин	0	(9)	(17)	31	49
Резорцин	0	40	50	58	66
Сахароза	0	64,2	65,6	67,1	68,7
Сульфаниламид	0	...	...	0,53	...
Фенол	0	...	...	8,12	...
Фурфурол	0	15,6	23,7	69,3	...

Продолжение

тура, °C					
40	50	60	80	100	Примечание
68,0	71,0	74,5	82,0	89,0	Т. пл. = 132° C
0,0027	0,0031	0,0034	...	...	—
0,038	0,045	0,051	...	...	—
1,94	2,44	3,07	4,45	5,95	—
0,39	(0,47)	0,55	...	...	—
1,93	2,45	3,01	4,32	6,25	—
1,2	...	2,55	6,15	18,3	Т. пл. = 193° C
1,087	1,60	2,38	5,59	...	—
17,7	23,9	30,7	45,8	...	Т. пл. = 98° C
...	...	0,353	...	...	—
64,6	68,9	73,3	82,1	...	—
13,9	19,6	26,4	41,5	54,7	—
...	...	...	...	...	—
44,0	43,5	42,9	42,5	42,9	—
76,4	...	...	...	...	—
...	77,1	77,8	79,2	...	—
24,9	...	24,6	25,1	...	—
...	...	...	...	22,9	—
39,6	45,4	58,2	60,5	63,0	—
53,7	67,6	...	...	...	—
7,6	9,7	12,2	18,3	25,7	—
30,4	32,6	34,7	38,9	44,9	—
4,0	4,4	4,7	5,4	6,1	—
58,2	59,8	61,2	...	68,3	—
52,7	55,4	56,8	59,5	...	—
43,3	44,9	46,5	...	...	—
...	...	...	...	...	—
...	...	...	...	...	—
52,0	53,4	55,0	57,6	61,4	—
79,4	80,7	82,2	85,3	86,8(90°C)	—
(13)	...	(25)	(53)	67	Т. пл. = 173° C
24,9	28,1	31,1	...	40,2	—
62	...	...	...	...	—
25,7	32,2	39,2	53,5	66,3	—
24,4	30,5	37,1	(50)	...	—
62,5	67,0	71,5	80,0	88,0	Т. пл. = 132° C
63	73	80	...	...	Т. пл. = 160° C
73	78	83	91	97	Т. пл. = 169° C
70,4	72,3	74,2	78,4	83,0	—
...	2,63	...	...	(19)	—
9,84	...	16,1	...	...	Т. пл. = 66,4° C
80,3	...	91	...	...	—

2.4.5.2. Взаимная растворимость жидких органических веществ и воды

Приведены табличные и графические данные.

Бинодальные кривые взаимной растворимости вода — органическая жидкость разграничивают гетерогенную *А* и гомогенную *В* области (рис. 2.25). На кривых наблюдаются нижняя и верхняя критические температуры растворения, соответственно (*НКТР* и *ВКТР*); ниже и выше их вода смешивается с органической жидкостью в любых соотношениях. На графиках состав жидких фаз дан в процентах по массе воды.

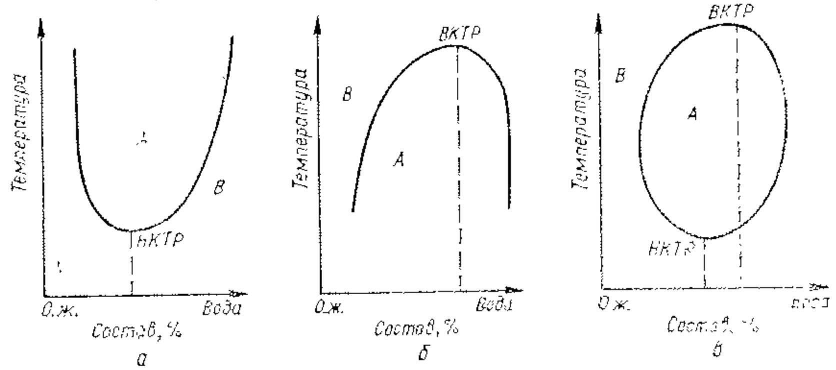


Рис. 2.25. Общий вид бинодальных кривых ограниченной взаимной растворимости систем органическая жидкость — вода, имеющих нижнюю критическую температуру растворения (*а*), верхнюю критическую температуру растворения (*б*), замкнутый контур (*в*).

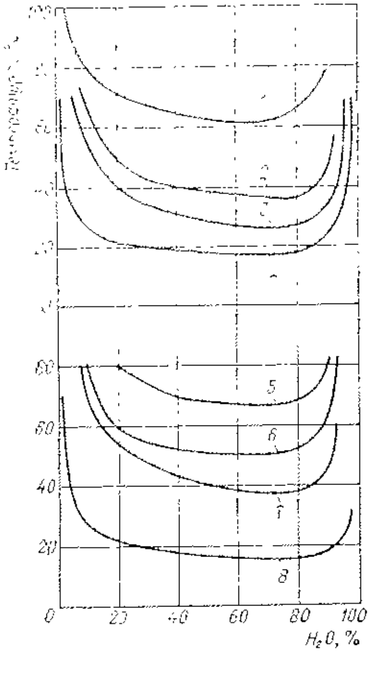


Рис. 2.26. Бинарные системы амины — вода:

1 — этилизопропиламин (62,5); *2* — этил-*трет*-бутиламин (36,1); *3* — диизопропиламин (27,2); *4* — триэтиламин (17,6—18,7); *5* — диметилизопропиламин (66,2); *6* — диэтилметиламин (49,4); *7* — диметил-*трет*-бутиламин (37—38); *8* — диметил-*втор*-бутиламин (15,5).

В скобках приведены значения нижней критической температуры растворения, °С.

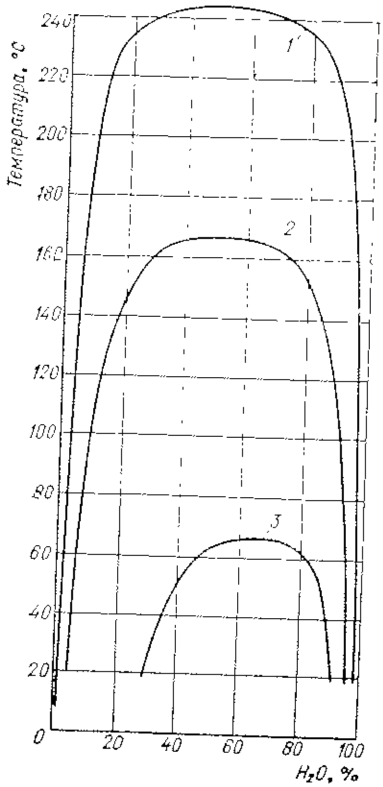


Рис. 2.27. Бинарные системы:
1 — нитробензол — вода; 2 — анилин — вода; 3 — фенол — вода.

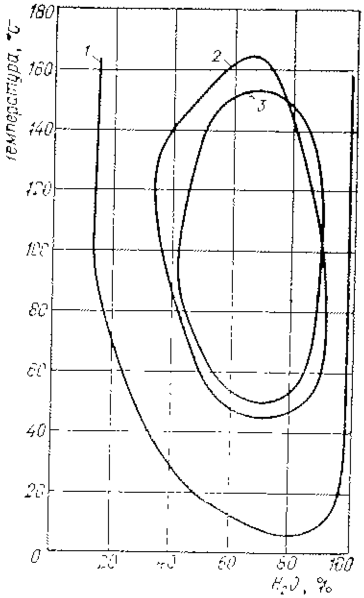


Рис. 2.28. Бинарные системы метилпиридины — вода:
1 — 2, 4, 6-триметилпиридин; 2 — 2,6-диметилпиридин; 3 — 3-метилпиридин.

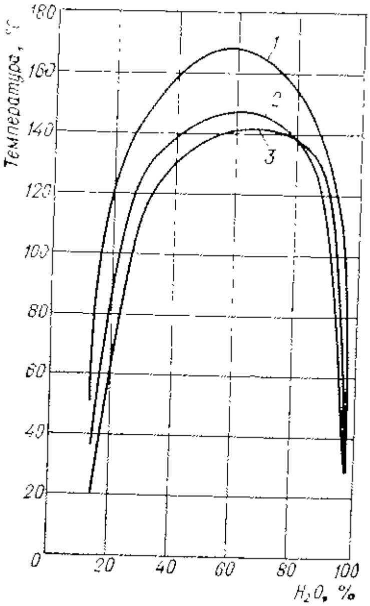


Рис. 2.29. Бинарные системы:
1 — о-крезол — вода; 2 — м-крезол — вода; 3 — п-крезол — вода.

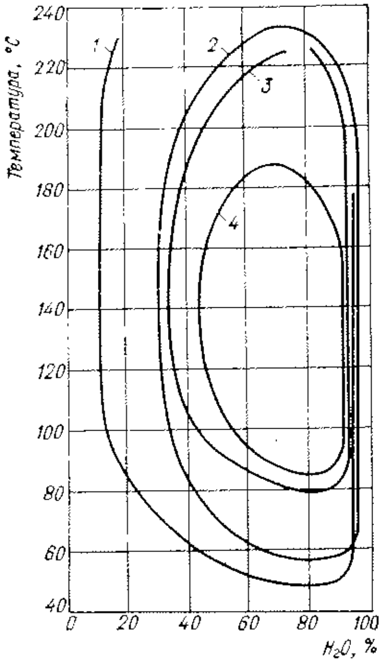


Рис. 2.30. Бинарные системы метилпиперидины — вода:

1 — 1-метилпиперидин; 2 — 3-метилпиперидин; 3 — 2-метилпиперидин; 4 — 4-метилпиперидин.

В таблице приведены составы бинарных систем на граничной кривой гетерогенной области: I — слой воды, насыщенный органической жидкостью, II — слой органической жидкости, насыщенный водой. Состав I и II слоев приведен в процентах по массе органической жидкости.

Вещество	Слой	НКТР		t, °C		
		t, °C	Состав	10	20	30
Анилин (рис. 2.27)	I	—	—	...	3,1	...
	II	—	—	...	95,0	...
Бензол	I	—	—	0,163	0,175	0,190
	II	—	—	99,96	99,95	99,93
2,6-Диметилпиридин (рис. 2.28)	—	45,3	27,2	...	...	...
о-Дихлорбензол	I	—	—	...	0,013 4	...
м-Дихлорбензол	I	—	—	...	0,011 1	...
п-Дихлорбензол	I	—	—	...	...	...
1,2-Дихлорэтан	I	—	—	...	0,85	0,91
	II	—	—	...	99,91	99,87
Диэтилкетон	I	—	—	...	4,60	...
	II	—	—	...	98,55	...
о-Крезол (рис. 2.29)	I	—	—	...	2,45	...
	II	—	—	...	...	...
м-Крезол (рис. 2.29)	I	—	—	...	2,18	...
	II	—	—	...	...	85,9
п-Крезол (рис. 2.29)	I	—	—	...	1,94	...
Ксилол	I	—	—	0,007 6	0,013 0	...
	II	—	—	99,981 5	99,961 6 (25° С)	...

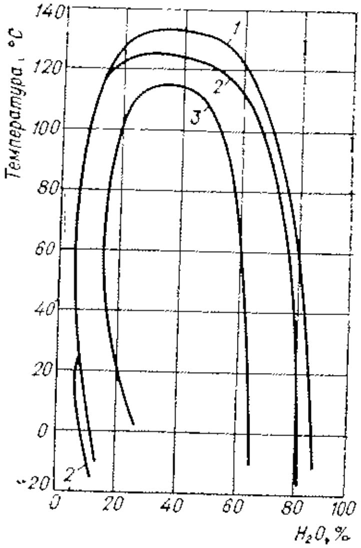


Рис. 2.31. Бинарные системы:
1 — изобутиловый спирт — вода; 2 — бутиловый спирт — вода; 3 — вторичный бутиловый спирт — вода.

40	50	60	70	80	100	ВКТР t, °С	ВКТР Состав
3,3	...	3,8	...	5,5	7,2	167	46,8
94,7	...	94,2	...	93,5	91,6	—	—
0,206	0,225	0,250	0,277	0,325	...	—	—
99,90	99,85	99,74	99,72	99,63	...	—	—
...	...	...	...	...	...	164,9	33,8
...	...	0,023 4	...	...	...	—	—
...	...	0,020 1	...	...	...	—	—
...	...	0,016 3	...	...	...	—	—
0,97	1,05	1,18	1,34	...	...	—	—
99,81	99,74	99,62	99,46	...	...	—	—
3,43	...	3,08	...	...	3,68	—	—
97,42	...	96,18	...	...	93,10	—	—
3,08	3,22	3,40	3,74	...	...	168,9	41
...	86,2	...	...	...	...	—	—
2,51	2,72	2,98	3,35	...	...	148,8	38
85,5	84,6	83,6	82,6	...	...	—	—
2,26	2,43	2,69	3,03	...	...	142,6	36
...	...	...	...	...	...	—	—
99,94 (41° С)	...	...	99,850 (69° С)	...	...	—	—

Вещество	Слой	НКТР: t, °C	НКТР: Состав	t°, C: 10	20	30
1-Метилпиперидин (рис. 2.30)	—	48,3	16,7	...	...	...
2-Метилпиперидин (рис. 2.30)	—	79,3	19,4	...	...	...
3-Метилпиперидин (рис. 2.30)	—	56,9	19,2	...	...	...
4-Метилпиперидин (рис. 2.30)	—	84,9	23,7	...	...	...
3-Метилпиридин (см. рис. 2.28)	—	49,4	26,4	...	...	...
Метилэтилкетон	I	—	—	...	27,3	24,1
	II	—	—	...	88,4	88,2
Нитробензол (см. рис. 2.27)	I	—	—	...	0,19	...
	II	—	—	...	99,76	...
Сероуглерод	I	—	—	0,194	0,179	0,155
Спирт						
амиловый (1-пентанол)	I	—	—	...	2,6	...
	II	—	—	...	90,0	...
изоамиловый (3-метил-1-бутанол)	I	—	—	...	2,82	2,56
	II	—	—	...	90,40	89,85
бутиловый (1-бутанол) (рис. 2.31)	I	—	—	8,91	7,81	7,08
	II	—	—	80,33	79,93	79,38
втор-бутиловый (2-бутанол) (рис. 2.31)	—	—	—	...	...	...
изобутиловый (2-метил-1-пропанол) (рис. 2.31)	I	—	—	9,8	8,5	7,5
	II	—	—	84,4	83,0	82,7
гексиловый (1-гексанол)	I	—	—	0,67	0,59	0,54
циклогексиловый (циклогексанол)	I	—	—	4,57	4,00	3,60
	II	—	—	89,16	88,93	88,37
Толуол	I	—	—	0,035	0,045	0,057
	I	—	—	99,956	99,955	99,940
2, 4, 6-Триметилпиридин (см. рис. 2.28)	I	5,7	17,2	...	2,42	...
	II	—	—	...	54,92	...
Фенол (см. рис. 2.27)	I	—	—	...	8,12	...
	II	—	—	...	71,8	...
Фурфурол	I	—	—	7,9	8,3	8,8
	II	—	—	93,1	95,2	91,2
Хлороформ	I	—	—	0,888	0,815	0,770
	II	—	—	99,957	99,935 (22° C)	99,891 (30° C)
Четыреххлористый углерод	I	—	—	0,077 (15° C)	0,077 (25° C)	0,081
	II	—	—	99,993	99,992	99,891
Этиловый эфир	I	—	—	8,7	6,5	5,1
	II	—	—	98,88	98,80	98,68

Продолжение

40	50	60	70	80	100	ВКТР	
						t, °C	Состав
...	...	...	...	...	...	—	—
...	...	...	...	...	...	—	—
...	...	...	...	...	...	235	29,2
...	...	...	...	...	...	189,5	30,2
...	...	...	...	...	...	152,4	26,4
... ...	... ...	... ...	... ...	15,7 85,8	16,4 82,6	150 —	45,0 —
0,3 99,9	... ...	0,4 99,3	... ...	... ...	1 98,7	244,5 —	50,1 —
0,111	0,014 (40° C)	...	...	...	...	—	—
2,1 89,5	... ...	2,0 88,6	... ...	... ...	... ...	— —	— —
... ...	... ...	... ...	... ...	... ...	... ...	187,5 —	36,61 —
6,60 78,59	6,86 77,78	6,52 76,88	6,73 74,73	... ...	8,2 66,4	124,8 —	32,4 —
...	...	...	...	...	...	113,8	26,0
7,0 81,6	6,6 80,1	6,4 79,0	6,6 77,2	7,2 75,2	8,1 70,2	132,8 —	37,0 —
0,52	0,51	0,53	0,56	...	...	—	—
3,33 87,77	3,14 87,11	... 86,42	3,19 85,66	... ...	... ...	— —	— —
0,075 99,927	0,10 99,905	0,15 ...	0,21 ...	... ...	... ...	— —	— —
... ...	... ...	... ...	... ...	... ...	17,8 88,07	— —	— —
9,84 66,1	... ...	16,1 55,1	— —	— —	— —	66,4 —	34,6 —
9,5 93,3	10,4 92,4	11,7 91,4	13,2 90,3	... ...	33,9 69,4	122,8 —	52,1 —
... 99,882 (41° C)	... 99,83 (51° C)	... ...	... ...	... ...	... ...	— —	— —
...	...	...	...	...	...	—	—
99,985	99,976	...	...	...	...	—	—
4,5 98,50	4,1 98,30	3,7 98,2	3,2 98,0	... ...	... ...	— —	— —

2.4.5.3. Распределение органических веществ между водой и органическим растворителем

Распределение органических веществ между двумя слоями взаимно нерастворимых или ограниченно растворимых жидкостей определяется приведенными значениями отношений равновесных концентраций растворенного органического вещества C_1/C_2, где C_1 — концентрация в воде, моль/л; C_2 — концентрация в органическом растворителе, моль/л.

Значение P — отношения концентрации неассоциированных молекул в органической жидкости к концентрации их в воде с учетом диссоциации в ней — вычислены для нескольких концентраций по формуле

$$K_a = \frac{[PC_1(1-\alpha)]^2}{C_2 - PC_1(1-\alpha)},$$

где K_a — константа ассоциации в органической жидкости; α — степень диссоциации в воде.

Распределяемое вещество	t, °C	C_1	C_2	C_1/C_2	Примечание
Вода — амиловый спирт					
Кислота масляная	25	0,015 52	0,173 38	0,089 5	—
		0,046 67	0,519 12	0,089 9	
Кислота муравьиная	25	0,143 86	0,083 18	1,73	—
		0,489 89	0,254 72	1,92	
Кислота пикриновая	25	0,005 53	0,009 30	0,595	—
		0,064 23	0,254 9	0,252	
Кислота трихлоруксусная	25	0,004 5	0,020 8	0,216	Вода образует нижний слой
		0,122 5	1,863 5	0,066	
		0,211 4	2,735 9	0,077	Вода образует верхний слой
		0,873 6	3,712 1	0,235	
Кислота уксусная	25	0,088 38	0,080 34	1,100	—
		1,320	1,208	1,093	
Кислота хлоруксусная	25	0,071 8	0,257 7	0,279	—
		0,302 4	1,628 5	0,186	
		3,711 7	5,764 4	0,644	
Кислота янтарная	25	0,026 84	0,018 88	1,422	—
		1,155 5	0,711 9	1,623	
Метиламин	25	0,115 5	0,038 04	3,03	—
		1,061 3	0,397 4	2,67	
Триэтиламин	25	0,008 75	0,227 3	0,038 5	—
		0,024 74	0,641 8	0,038 5	
Фенол	25	0,004 7	0,075	0,062 6	—
		0,383	5,41	0,070 8	
Вода — бензол					
Диметиламин	25	0,321 2	0,039 4	8,152	—
		0,906 1	0,078 3	11,50	
		1,200 1	0,106 1	11,31	
Дипропиламин	25	0,014 3	0,075 5	0,189	—
		0,019 0	0,189 8	0,100	
		0,022 5	0,257 1	0,088	
Диэтиламин	25	0,072 6	0,065 3	1,112	—
		0,197 9	0,187 7	1,053	
		0,265 2	0,250 1	1,060	

Продолжение

Распределяемое вещество	t, °C	C_1	C_2	C_1/C_2	Примечание
Кислота валериановая	25	0,001 50 0,026 61	0,001 44 0,140 79	1,041 0,189	$P = 0{,}814$; $K_a = 3{,}60 \cdot 10^{-3}$
Кислота изовалериановая	25	0,005 10 0,022 31 0,178 4 0,412 5	0,005 26 0,062 54 2,698 3 7,225 2	0,913 0,348 0,066 1 0,057 1	$P = 0{,}582$; $K_a = 3{,}17 \cdot 10^{-3}$
Кислота изокапроновая	25	0,006 15 0,009 22	0,087 4 0,180 0	0,070 4 0,051 2	$P = 3{,}4$; $K_a = 5{,}97 \cdot 10^{-3}$
Кислота изомасляная	25	0,007 74 0,036 4 0,190 6	0,002 13 0,023 2 0,501 4	3,63 1,57 0,38	$P = 0{,}189$; $K_a = 2{,}7 \cdot 10^{-3}$
Кислота капроновая	25	0,002 63 0,005 68	0,267 5 0,103 10	0,098 0,056	$P = 4{,}27$; $K_a = 6{,}64 \cdot 10^{-3}$
Кислота масляная	25	0,004 40 0,216 3 1,126 1	0,001 10 0,489 7 6,645 4	4,00 0,44 0,169	$P = 0{,}22$; $K_a = 5{,}02 \cdot 10^{-3}$
Фенол	25	0,002 02 0,101 3 0,529 9	0,004 66 0,279 6,487	0,433 0,36 0,08	Происходит димеризация молекул в бензоле
Вода — диэтиловый эфир					
Кислота бензойная	10	0,000 90 0,002 49	0,063 9 0,226	0,014 1 0,011 0	—
Кислота валериановая	22	0,003 2 0,016 4	0,067 5 0,415 5	0,047 4 0,039 5	—
Кислота изовалериановая	16—17	0,005 1 0,012 5	0,099 3 0,257 0	0,051 3 0,048 7	—
Кислота капроновая	23	0,003 66 0,009 78	0,324 0,867	0,011 3 0,010 1	—
Кислота масляная	21	0,012 1 0,040 7	0,074 4 0,276 3	0,163 0,147	—
Хинон	19,5	0,002 92 0,008 42	0,008 93 0,027 14	0,326 0,310	—
Хлоральгидрат	20	0,180	0,766	0,235	—
Вода — изоамиловый спирт					
Кислота трихлоруксусная	25	0,028 4 0,170 9 0,273 6 1,175 2	0,042 6 2,176 3 3,004 8 5,005 5	0,667 0,078 5 0,091 0,235	Вода образует нижний слой Вода образует верхний слой
Кислота хлоруксусная	25	0,017 0 1,288 9 2,791 0	0,124 2 3,353 7 4,441 9	0,137 0,381 0,628	

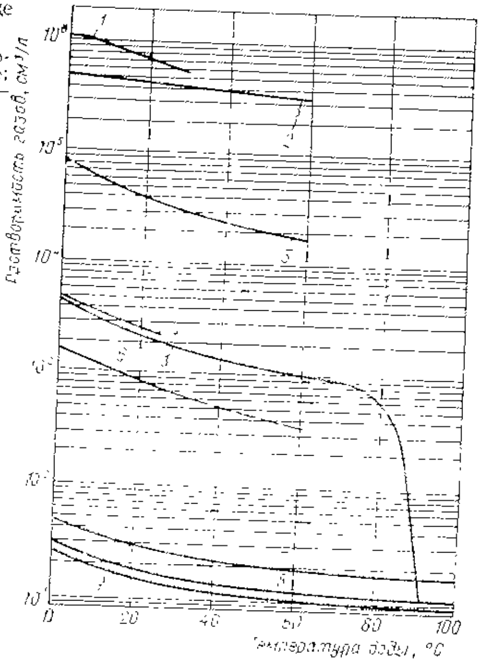
Продолжение

Распределяемое вещество	t, °C	C_1	C_2	C_1/C_2	Примечание
Вода — толуол					
Анилин	25	0,023 2 0,102 0,230	0,181 1,006 4,428	0,128 0,101 0,052	Происходит димеризация молекул в толуоле
Кислота бензойная	25	0,005 7 0,009 6 0,013 5	0,033 6 0,082 5 0,162 0	0,170 0,116 0,083	$P = 2,29$; $K_a = 6,33 \cdot 10^{-3}$
Кислота валериановая	25	0,001 32 0,001 95 0,007 11 0,015 46 0,028 89	0,000 98 0,001 78 0,011 92 0,045 43 0,138 5	1,35 1,10 0,596 0,341 0,208	$P = 0,$[illegible]; $K_a = 0,0243$
Кислота изовалериановая	25	0,005 55 0,008 74 0,013 07 0,024 18 0,077 8 0,265 0,493	0,004 92 0,010 16 0,020 61 0,060 67 0,622 2 4,735 8,507	1,119 0,860 0,501 0,398 0,125 0,056 0,058	$P = 0,345$; $K_a = 2,17 \cdot 10^{-3}$
Кислота каприловая	25	0,002 36 0,003 85 0,006 07 0,090 39	0,019 50 0,045 31 0,102 36 7,703	0,121 0,085 0,059 0,001 7	$P = 3,45$; $K_a = 4,72 \cdot 10^{-3}$
Триэтиламин	25	0,004 0 0,104 2 0,357 7	0,023 9 1,080 4 5,534 0	0,14 0,10 0,065	
Фенол	25	0,072 4 0,770 6 0,965 1	0,124 4 4,700 3 9,028 7	0,582 0,164 0,107	Происходит полимеризация молекул в толуоле
Вода — хлороформ					
Кислота изокапроновая	25	0,000 21 0,001 63 0,003 51	0,001 48 0,027 08 0,091 98	0,142 0,060 0,038	$P = 7,90$; $K_a = 9,2 \cdot 10^{-3}$
Кислота капроновая	25	0,001 02 0,003 08 0,004 40	0,016 25 0,094 4 0,172 5	0,061 8 0,032 6 0,025 5	$P = 11,22$; $K_a = 0,0101$
Фенол	25	0,073 7 0,163 0,247 0,436	0,254 0,761 1,85 5,43	0,290 0,214 0,177 0,080	Происходит димеризация молекул в хлороформе

2.4.6. Растворимость газов в воде

2.4.6.1. Растворимость газов при давлении 101 325 Па

Рис. 2.32. Растворимость в воде газов при атмосферном давлении:
1 — аммиак; 2 — хлороводород; 3 — сернистый газ; 4 — сероводород; 5 — хлор; 6 — углекислый газ; 7 — кислород; 8 — воздух; 9 — азот.



Приводятся значения растворимости газов, см³/л воды, при разных температурах (объемы газов приведены к нормальным условиям — 0°С и 101 325 Па). См. также рис. 2.32.

Газ	Температура, °С			
	0	10	20	30
Ar	56,0	40,5	33,6	28,8
CH_4	55,6	41,8	33,1	27,6
C_2H_6	93,7 (1,5° C)	65,5 (10,5° C)	49,6 (19,8° C)	37,5 (29,8° C)
C_3H_8	...	...	39,4 (19,8° C)	28,8 (29,8° C)
C_4H_{10}	...	...	32,7 (19,8° C)	23,3 (29,8° C)
C_2H_2	1 730	1 310	1 050	850
C_2H_4	226	162	122	98
CO	35,2	27,8	22,7	19,2
CO_2	1 713	1 194	878	665
H_2	21,4	19,3	17,8	16,3
H_2S	4 370	3 590	2 910	2 330
He	...	8,9	8,8	8,6
Kr	110,5	81,0	62,6	51,1
N_2O	...	947	675	530
NO	73,8	57,1	47,1	40,0
Ne	...	10,8 (15° C)	10,4	9,9
Rn	510	326	222	162
Xe	242	174	123	98

Продолжение

Газ	Температура, °C				
	40	50	60	80	100
Ar	25,2	22,3	...	...	...
CH_4	23,7	21,3	19,5	17,7	17,0
C_2H_6	30,7 (39,7° C)	...	...	...	...
C_3H_8	...	...	...	...	...
C_4H_{10}	...	...	...	...	...
C_2H_2	710	610	...	...	...
C_2H_4	...	...	...	...	...
CO	16,5	14,2	12,0	7,6	0,0
CO_2	530	436	359	...	...
H_2	15,3	14,1	12,9	8,5	0,0
H_2S	1 860	...	...	...	...
He	8,4	...	...	...	...
Kr	43,3	38,3	35,7	...	...
N_2O	449 (36° C)	...	...	...	...
NO	35,1	31,5	29,5	27,0	26,3
Ne	9,6 (37° C)	...	...	...	...
Rn	126	100	85	...	...
Xe	82	73	...	...	...

2.4.6.2. Растворимость воздуха в воде

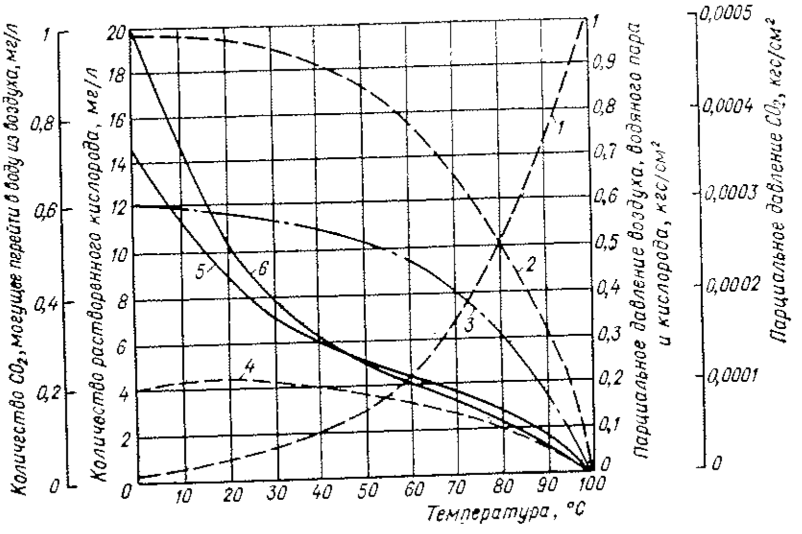


Рис. 2.33. Растворимость кислорода и углекислоты воздуха.

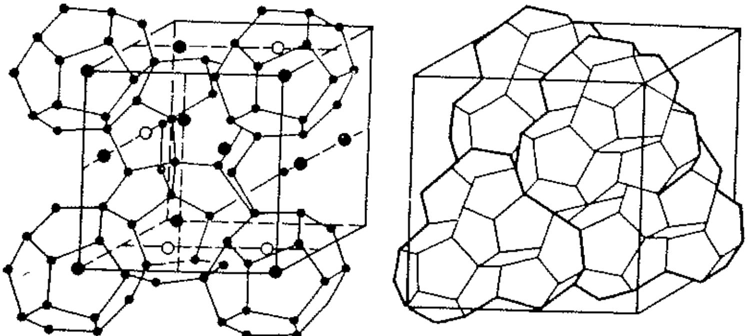
Парциальные давления: 1 — водяного пара; 2 — воздуха; 3 — углекислоты; 4 — кислорода; содержание в растворе: 5 — кислорода; 6 — углекислоты.

t, °C	Растворимость, см³ в 1 л воды, при нормальных условиях			t, °C	Растворимость, см³ в 1 г воды, при давлении 10 МПа		
	воздуха	в том числе			воздуха	в том числе	
		азота	кислорода			азота	кислорода
0	28,64	18,45	10,19	0	1,90	1,24	0,66
10	22,37	14,50	7,87	25	1,52	1,01	0,51
20	18,26	11,91	6,35	30	1,32	0,88	0,44
30	15,59	10,35	5,24	50	1,12	0,78	0,34
40	13,15	8,67	4,48	100	1,04	0,71	0,33
50	11,40	7,55	3,85	125	1,11	0,77	0,34
60	9,78	6,50	3,28	150	1,40	0,99	0,41
80	6,00	4,03	1,97	200	1,97	1,46	0,51
100	0,00	0,00	0,00	240	2,23	1,66	0,57

2.4.6.3. Газогидраты

Газогидраты относятся к большому классу соединений — клатратам, или нестехиометрическим соединениям включения. Они представляют собой молекулярные соединения, в которых один компонент образует структуру, содержащую в своих полостях другой компонент.

Кристаллические решетки газогидратов I и II структур относятся к кубической сингонии (рис. 2.34). Модели каркасов этих структур можно составить с помощью пентагонального додекаэдра в комбинации соответственно с 14- и 16-гранными полиэдрами. Пентагональный додекаэдр имеет грани из правильных пятиугольников; он образуется из двадцати молекул воды: в каждой вершине находится атом кислорода, водородные связи направлены по тридцати ребрам полиэдра. У тетрадекаэдра 24 вершины, две грани — шестиугольники, остальные — пятиугольники; у гексадекаэдра 28 вершин, четыре грани — шестиугольники, остальные — пятиугольники.



а б

Рис. 2.34. Структура газогидратов I (*а*) и II (*б*).

В элементарной ячейке I структуры центры додекаэдров расположены в центре и вершинах куба с длиной ребра 1,2 нм. В такой ячейке, содержащей 46 молекул воды, имеется восемь полостей: две додекаэдрические и шесть тетрадекаэдрических. При заполнении всех пустот газогидрат имеет стехиометрическую формулу $8M_I \cdot 46H_2O$, или $M_I \cdot 5^3/_4H_2O$ где M_I — мо-

лекула таких газообразователей, как метан или сероводород. Для структуры I возможно образование двойного гидрата состава $2M_1 \cdot 6M_2 \cdot 46H_2O$.

В случае несколько бóльших молекул (бромистый метил, хлор, оксид серы (IV)) заполняются лишь шесть больших полостей и формула газогидрата имеет вид $M_1 \cdot 7^2/_3H_2O$; такую структуру называют переходной I структурой.

Элементарная ячейка II структуры состоит из 136 молекул воды, образующих восемь гексаэдрических и шестнадцать додекаэдрических полостей; параметр решетки равен 1,74 нм. Такие структуры формируют гидратообразующие вещества с большими молекулами, которые заполняют только восемь больших полостей: стехиометрическая формула при этом имеет вид $8M_3 \cdot 136H_2O$, или $M_3 \cdot 17H_2O$. При заполнении всех полостей меньшими молекулами формула приобретает вид $M \cdot 5{,}67H_2O$, где M — смесь M_3 и M_4, у которых диаметр молекул меньше 0,48 нм. В случае заполнения больших пустот крупными молекулами (CCl_4, C_6H_6) и малых — небольшими молекулами (H_2S, CO_2, N_2, O_2) образуются газогидраты состава $M_3 \cdot 2M_1 \cdot 17H_2O$.

Соединения клатратного типа являются потенциально нестехиометрическими, так как некоторые полости в них могут оставаться незаполненными. Одной из причин этого может быть сама вода, молекулы которой обладают способностью внедряться в пустоты структуры, ею образованной.

В химической технологии обработки воды (опреснение) наибольшее применение имеют газогидраты, образованные предельными углеводородами и их многочисленными галоидными дериватами (фреонами).

Гидратообразователь	Формула	Критические условия		Инвариантная точка со льдом		Структура газогидрата
		Температура, К	Давление, кН/м²	Температура, К	Давление, кН/м²	
Бромистый метил (бромметан)	CH_3Br	287,88	153,43	272,91	24,13	Переходная I
Бутан	C_4H_{10}	274,65	...	...	...	II
Изобутан (2-метилпропан)	C_4H_{10}	275,75	...	...	...	II
Пропан	C_3H_8	278,85	551,99	...	...	II
Фреон-11	CCl_3F	281,45	62,12	...	...	II
Фреон-12	CCl_2F_2	285,60	458,15	273,03	34,52	II
Фреон-21	$CHCl_2F$	281,84	101,31	273,02	14,66	II
Фреон-22	$CHClF_2$	290,95	860,05	...	...	Переходная I
Фреон-31	CH_2ClF	291,03	286,19	263,95	22,53	Переходная I
Фреон-12В1	$CClBrF_2$	283,05	169,56	273,15	19,59	II
Фреон-13В1	$CBrF_3$	~285	...	...	...	II
Фтористый метил (фторметан)	CH_3F	290,95	53,32	...	...	...
Хлор	Cl_2	301,45	851,79	272,91	...	I
Хлористый метил (хлорметан) (фреон-40)	CH_3Cl	293,55	485,21	272,97	35,86	I
Этан	C_2H_6	287,95	...	...	...	I
Этилен	C_2H_4	291,45	...	...	...	I

2.4.7. Диффузия в водных растворах

Приводятся значения коэффициента диффузии D, см²/сут, для растворов веществ с концентрацией C, моль/л, при различных температурах t, °C.

2.4.7.1. Растворы неорганических веществ

Вещество	t	C	D
Br_2	25	0,001 05	1,078
		0,003 09	1,036
		0,005 01	1,019
$CaCl_2$	9	0,29	0,68
		0,37	0,94
		1,5	0,72
$CdSO_4$	16,8	0,5	0,292
		1,0	0,282
		2,0	0,374
		7,0	0,470
$CoCl_2$	18	0,006 2	0,600
		0,012 7	0,629
$CuCl_2$	10	1,5	0,43
$CuSO_4$	17	0,10	0,39
		0,50	0,29
		1,95	0,23
D_2O	25	...	2,16
HCl	10	0,02	1,77
		0,05	1,74
		0,20	1,77
	11	6,5	2,67
H_2O_2	20	0,11	0,763
		0,99	0,904

Вещество	t	C	D
K_2CO_3	10	3,0	0,6
KCl	18,5	0,05	1,348
		0,50	1,331
		1,00	1,386
		2,00	1,489
K_2SO_4	19,6	0,02	1,01
		0,28	0,86
		0,95	0,76
$MgSO_4$	15,5	0,5	0,461
		1,0	0,453
		4,5	0,627
Na_2CO_3	10	2,4	0,39
NaCl	18,5	0,05	1,08
		0,40	1,03
		1,00	1,07
		5,00	1,23
NaOH	12	0,02	1,12
		0,90	1,045
		3,9	0,985
Na_2SO_4	10	1,4	0,66
$ZnSO_4$	19,5	0,025	0,50
		0,55	0,36
		0,95	0,33

2.4.7.2. Растворы органических веществ

Вещество	t	C	D
Амиловый спирт (1-пентанол)	18	0,25 *	0,76
Бутиловый спирт (1-бутанол)	18	0,25 *	0,76
Глицерин	20	0,125	0,72
Глюкоза	18	0,25 *	0,49
Метиловый спирт (метанол)	18	0,25 *	1,18
Мочевина	20	0,25	1,02
Муравьиная кислота	12	1,0	0,97
Пирогаллол	18	0,25 *	0,57
Пропиловый спирт (1-пропанол)	18	0,25 *	0,85
Уксусная кислота	13,5	0,2	0,77
Фенол	18	0,25 *	0,69
Этиловый спирт (этанол)	18	0,25 *	0,905

* Концентрация в граммах вещества на 100 г раствора (% по массе).

2.4.7.3. Диффузия газов

Вещество	t	C	D	Вещество	t	C	D
CO_2	18	...	1,26	H_2	18	...	3,10
Cl_2	12	0,1	1,22	N_2	18	...	1,40
	16,3	0,1	1,10	NH_3	4	0,686	1,06

2.4.8. pH некоторых водных растворов

2.4.8.1. Растворы кислот, солей и оснований при 25° С

Вещество	Концентрация, г · экв/л	pH	Вещество	Концентрация, г · экв/л	pH
$CaCO_3$	Насыщенный	9,4	H_2SO_3	0,1	1,5
$Ca(OH)_2$	»	12,4	$KAl(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$	0,1	3,2
$(COOH)_2$	0,1	1,6	NH_4OH	1,0	11,6
CH_3COOH	0,1	2,4		0,1	11,1
$HCOOH$	0,1	2,3		0,01	10,6
HCl	1,0	0,1	Na_2CO_3	0,1	11,6
	0,1	1,085	$NaHCO_3$	0,1	8,4
	0,01	2,0	$NaOH$	1,0	14,0
H_3PO_4	0,1	1,5		0,1	13,0
H_2S	0,1	4,1		0,01	12,0
H_2SO_4	1,0	0,3	Na_3PO_4	0,1	12,0
	0,1	1,2	Na_2SiO_3	0,1	12,6
	0,01	2,1	MgO	Насыщенный	10,05

2.4.8.2. Растворы оксида углерода (IV) при 25° С

Обозначения: C — концентрация CO_2, моль/л; p — давление CO_2 над раствором, МПа · 10^{-1}.

C	p	pH	C	p	pH
0,0342	1,0	3,7	0,213	6,2	3,3
0,058 2	1,7	3,5	0,247	7,2	3,3
0,085 6	2,5	3,4	0,269	7,8	3,3
0,099 4	2,9	3,4	0,327	9,5	3,3
0,127	3,7	3,4	0,361	10,5	3,3
0,130	3,8	3,4	0,437	12,7	3,3
0,185	5,4	3,3	0,647	18,7	3,3

2.4.9. pH осаждения гидроксидов металлов

Приведены ориентировочные значения pH с учетом образования гидроксокомплексов.

Следует учитывать, что при осаждении гидроксидов щелочью при добавлении ее раствора к раствору соответствующей соли в местах, куда попадают капли осаждающего реактива, создаются повышенные значения pH и выпадает осадок, который при перемешивании часто не растворяется.

Гидроксид	pH				
	начала осаждения, при исходной концентрации осаждаемого иона, моль/л		полного осаждения (остаточная концентрация меньше 10^{-5} моль/л)	начала растворения осадка (осаждение перестает быть полным)	полного растворения выпавшего осадка
	1,0	0,01			
$Sn(OH)_4$	0	0,5	1	13	15
$TiO(OH)_2$	0	0,5	2,0	—	—
$Sn(OH)_2$	0,9	2,1	4,7	10	13,5
$ZrO(OH)_2$	1,3	2,25	3,75	—	—
HgO	1,3	2,4	5,0	11,5	—
$Fe(OH)_3$	1,5	2,3	4,1	14	—
$Al(OH)_3$	3,3	4,0	5,2	7,8	10,8
$Cr(OH)_3$	4,0	4,9	6,8	12	15
$Be(OH)_2$	5,2	6,2	8,8	—	—
$Zn(OH)_2$	5,4	6,4	8,0	10,5	12—13
Ag_2O	6,2	8,2	11,2	12,7	—
$Fe(OH)_2$	6,5	7,5	9,7	13,5	—
$Co(OH)_2$	6,6	7,6	9,2	14,1	—
$Ni(OH)_2$	6,7	7,7	9,5	—	—
$Cd(OH)_2$	7,2	8,2	9,7	—	—
$Mn(OH)_2$	7,8	8,8	10,4	14	—
$Mg(OH)_2$	9,4	10,4	12,4	—	—

2.5. ПЛОТНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ВЕЩЕСТВ, ВСТРЕЧАЮЩИХСЯ В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

2.5.1. Растворы неорганических веществ при 20° С

Вещество	Плотность, кг/м³, при концентрации, % по массе									
	1	2	4	6	8	10	20	30	40	50
$BaCl_2$	...	1 015	1 034	1 052	1 072	1 092	1 203	—	—	—
$CaCl_2$	1 007	1 015	1 032	1 049	1 066	1 083	1 177	1 282	1 396	...
K_2CO_3	1 007	1 016	1 034	1 053	1 071	1 090	1 190	...	1 414	1 540
KCl	1 005	1 011	1 024	1 037	1 050	1 063	1 132	—	—	—
K_2SO_4	1 005	1 014	1 031	1 047	1 064	1 081	—	—	—	—
$LiCl$	1 004	1 010	1 021	1 033	1 044	1 056	1 115	...	1 254	—
$MgCl_2$	...	1 015	...	...	1 065	1 084	1 176	1 267	—	—
$MgSO_4$	...	1 019	1 039	1 060	1 082	1 103	1 220	—	—	—
$MnCl_2$ (18° C)	1 007	1 015	1 032	1 050	1 068	1 085	1 185	1 299	—	—
$MnSO_4$ (15°C)	1 009	1 019	1 0?9	1 060	1 081	1 102	1 220	1 356	—	—
NH_4Cl	1 001	1 004	1 011	1 017	1 023	1 029	1 057	—	—	—

Продолжение

Вещество	Плотность, кг/м³, при концентрации, % по массе									
	1	2	4	6	8	10	20	30	40	50
Na_2CO_3	1 008	1 019	1 039	1 060	1 081	1 102	—	—	—	—
NaCl	1 005	1 012	1 026	1 041	1 056	1 071	1 148	—	—	—
$NaHCO_3$ (18° C)	1 006	1 013	1 028	1 043	1 058	—	—	—	—	—
NaH_2PO_4 (25° C)	1 004	1 012	1 027	1 042	1 057	1 073	—	—	—	—
Na_2HPO_4 (18° C)	1 009	1 020	1 043	1 067	—	—	—	—	—	—
Na_3PO_4 (15° C)	1 009	1 019	1 040	1 062	1 085	1 108	—	—	—	—
Na_2SO_4	1 008	1 016	1 035	1 053	1 072	1 091	—	—	—	—
$Pb(NO_3)_2$ (18° C)	1 007	1 016	1 034	1 052	1 072	1 091	1 203	1 328	—	—
$ZnCl_2$	...	1 017	1 035	1 053	1 071	1 090	1 187	1 293	1 417	1 568
$ZnSO_4$	...	1 019	1 040	1 062	1 084	1 107	1 232	1 378	—	—

2.5.2. Растворы органических веществ при 20° C

Вещество	Плотность, кг/м³, при концентрации, % по массе				
	1	2	4	6	8
Ацетон	999	...	...	...	...
Винная кислота	1 003	1 007	1 016	1 025	1 034
Глицерин	1 001	1 003	1 008	1 012	1 017
Метиловый спирт (метанол)	996	995	991	988	985
Муравьиная кислота	1 002	1 004	1 009	1 014	1 020
Пропиловый спирт (1-пропанол)	997	996	993	990	988
Сахароза	1 002	...	...	...	...
Уксусная кислота	1 000	1 001	1 004	1 007	1 010
Формальдегид	1 002	...	...	...	...
Этиловый спирт (этанол)	993	995	991	988	985

Продолжение

Вещество	Плотность, кг/м³, при концентрации, % по массе					
	10	20	40	60	80	100
Ацетон	985	972	941	899	850	793
Винная кислота	1 043	1 094	1 205	—	—	—
Глицерин	1 022	1 047	1 099	1 153	1 208	1 261
Метиловый спирт (метанол)	981	967	934	895	847	792
Муравьиная кислота	1 025	1 049	1 097	1 143	1 186	1 221
Пропиловый спирт (1-пропанол)	985	972	933	887	840	789
Сахароза	1 038	1 081	1 176	1 287	1 412	—
Уксусная кислота	1 013	1 026	1 049	1 064	1 070	1 050
Формальдегид	1 028	1 056	1 111	—	—	—
Этиловый спирт (этанол)	982	968	935	891	843	789

2.6. ВЯЗКОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

2.6.1. Растворы неорганических солей при 25° С

Вещество	Относительная вязкость при концентрации, г · экв/л			
	0,125	0,25	0,5	1,0
$BaCl_2$	1,012 8	1,026 3	1,057 2	1,122 8
$CaCl_2$	1,017 2	1,036 2	1,076 4	1,156 3
K_2CO_3	1,019 2	1,039 1	1,078 4	1,166 7
KCl	0,992 8	0,990 3	0,987 4	0,987 2
KI	...	...	...	0,912
K_2SO_4	1,007 8	1,020 6	1,048 6	1,105 1
$MgCl_2$	1,020 6	1,044 5	1,044 5	1,201 5
$MgSO_4$	1,032 0	1,078 4	1,163 9	1,367 3
$MnCl_2$	1,023 0	1,048 1	1,098 2	1,208 9
$MnSO_4$	1,036 6	1,076 1	1,169 0	1,364 0
NH_4Cl	0,999 9	0,999 0	0,997 6	0,988 4
$(NH_4)_2SO_4$	1,014 8	1,030 2	1,055 2	1,111 4
Na_2CO_3	1,031 0	1,061 0	1,136 7	1,284 7
NaCl	1,012 6	1,023 9	1,047 1	1,097 3
Na_2SO_4	1,023 5	1,052 2	1,105 8	1,229 1
$Pb(NO_3)_2$	1,006 6	1,017 4	1,041 8	1,101 0
$ZnCl_2$	1,023 8	1,052 6	1,095 9	1,189 0
$ZnSO_4$	1,035 8	1,082 4	1,172 6	1,367 1

2.6.2. Растворы органических веществ при 20° С

Вещество	Динамическая вязкость, мПа·с при концентрации, % по массе				
	10	20	30	40	50
Глицерин	1,311	1,769	2,501	3,750	6,050
Метиловый спирт (метанол)	1,32	1,58	1,78	1,84	1,76
Пропиловый спирт (пропанол)	1,59	...	2,62	...	...
Сахароза	...	1,96	...	6,20	...
Уксусная кислота	1,21	1,41	1,63	1,87	2,13
Этиловый спирт (этанол)	1,54	2,18	2,71	2,91	2,87

Продолжение

Вещество	Динамическая вязкость, мПа·с, при концентрации, % по массе				
	60	70	80	90	100
Глицерин	10,96	22,94	62,0	234,6	1499
Метиловый спирт (метанол)	1,60	1,39	1,14	0,86	0,58
Пропиловый спирт (пропанол)	3,14	...	2,79	2,53	2,18
Сахароза	56,5	...	...	...	...
Уксусная кислота	2,39	2,64	2,69	2,31	1,26
Этиловый спирт (этанол)	2,67	2,37	2,01	1,61	1,20

2.7. ВРАЩЕНИЕ ПЛОСКОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ 20° С

Удельное вращение $[\alpha]_t^\lambda$ (для длины волны λ при температуре t) в растворах активного вещества определяется по формуле

$$[\alpha]_t^\lambda = \frac{\text{Вращение на дециметр раствора}}{\text{Число граммов активного вещества на 1 см}^3\text{ раствора}} = \frac{100A}{lC} = \frac{1000A}{l\rho p},$$

где A — угол вращения плоскости поляризации, град; l — длина столбика раствора, дм; p — количество активного вещества в 100 г раствора, г; ρ — плотность раствора при t° С, кг/м³.

$C = \frac{\rho p}{1000}$ — количество вещества в 100 см³ раствора при t° С, г; $q = 100 - p$; $e = q/100$.

Молекулярное вращение определяется из выражения

$$[\alpha]_t^\lambda \cdot \text{грамм-молекулярная масса.}$$

Для сахаристых веществ часто наблюдается явление муторотации, которое состоит в том, что значение удельного вращения свежеприготовленных растворов сильно меняется во времени, достигая определенного постоянного значения.

Приведенные в таблице первые значения вращения плоскости поляризации получены для свежеприготовленных растворов, стрелка указывает на значение вращения после достижения равновесного состояния. Все значения даны для желтой линии натрия (D), знак «+» обозначает правое, знак «—» — левое вращение.

Вещество	Концентрация (C)	Удельное вращение $[\alpha]^D$
Сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$	От 0 до 65	$66{,}462+0{,}0087C-0{,}000235C^2$
Инвертный сахар $C_6H_{12}O_6$	От 0 до 65	$-(19{,}415+0{,}07065C-0{,}00054C^2)$
d-Глюкоза $C_6H_{12}O_6$		
α-форма	4	$+112{,}2 \to +52{,}7$
β-форма	4	$+18{,}7 \to +52{,}7$
равновесная смесь		$+52{,}50+0{,}0188p+0{,}000517p^2$
d-Фруктоза $C_6H_{12}O_6$		
β-форма	4	$-132{,}2 \to -92{,}4$
равновесная смесь		$-113{,}96+0{,}258q$
d-Галактоза $C_6H_{12}O_6$		
α-форма	5	$+150{,}7 \to +80{,}2$
β-форма	6	$+52{,}8 \to +80{,}2$
Лактоза		
α гидрат $C_{12}H_{24}O_{12}$	8	$+85{,}0 \to +52{,}53$
β-форма безводная $C_{12}H_{22}O_{11}$	4	$+34{,}9 \to +55{,}4$
равновесная смесь (гидрат)		$+52{,}53$ (не зависит от концентрации)
Мальтоза		
β-гидрат $C_{12}H_{24}O_{12}$	4	$+111{,}7 \to +130{,}4$
равновесная смесь как $C_{12}H_{22}O_{11}$		$+138{,}475 - 0{,}01837p$

Продолжение

Вещество	Концентрация (C)	Удельное вращение $[\alpha]^D$
d-Манноза $C_6H_{24}O_6$		
α-форма	4	$+29,3 \rightarrow +14,2$
β-форма	4	$-17,0 \rightarrow +14,2$
Хинин сернокислый $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$	1,06 (15° С)	−211,7 (для безводной соли)
Хинин солянокислый $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl \cdot 2H_2O$	1,3	−149,8 (для безводной соли)
d-Винная кислота $C_4H_6O_6$	...	$-1,3292 + 19,061e - 3,0888e^2$
Виннокислый калий $K_2H_4C_4O_6 \cdot {}^1/_2H_2O$	От 8 до 50	$27,14 + 0,0992C - 0,000\,94C^2$
Сегнетова соль $KNaH_4C_4O_6 \cdot 4H_2O$	...	+29,7
l-Яблочная кислота $C_4H_6O_5$	...	$5,89 - 0,0896q$
Миндальная кислота $C_8H_8O_3$	$p = 3,2$	+156,2
Никотин	От 0 до 10	−79,4

2.8. ПОКАЗАТЕЛИ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

2.8.1. Растворы неорганических солей при 17,5° С

Вещество	Показатель преломления $n^D_{17,5}$ при концентрации, г на 1 л раствора						
	20	10	60	80	100	150	200
$CaCl_2$	1,337 88	1,342 51	1,347 03	1,351 51	1,355 89	1,366 52	...
K_2CO_3	336 64	339 91	343 08	348 12	349 07	356 05	1,362 62
KCl	335 89	338 48	341 06	343 55	345 98	351 99	357 78
Na_2CO_3	337 62	341 72	345 63	349 45	353 12	361 59	...
$NaCl$	336 67	340 02	343 32	346 51	349 63	357 21	364 46

2.8.2. Растворы органических веществ при 20° С

Вещество	Показатель преломления n^D_{20} при концентрации, % по массе					
	0	5	10	20	30	40
Глицерин	1,333 0	,334 0	,335 3	,338 1	,340 4	,341 9
Изопропиловый спирт (2-пропанол)	1,333 0	,336 2	,339 6	,346 9	,353 5	,358 0
Метиловый спирт (метанол)	1,333 0	...	,342 2	,351 5	,357 9	,363 9
Пропиловый спирт (пропанол)	1,333 0	...	,342 1	,351 2	,358 8	,364 0
Сахароза	1,333 0	,338 8	,344 8	,357 5	,370 7	,384 1
Этиленгликоль	1,333 0	...	,352 4	,352 4	,362 5	,372 7
Этиловый спирт (этанол)	1,333 0	,340 3	,347 8	,363 8	,381 1	,399 7

Продолжение

Вещество	Показатель преломления n_{20}^{D} при концентрации, % по массе					
	50	60	70	80	90	100
Глицерин	1,342 4	,341 7	,340 1	,337 4	,333 5	,328 6
Изопропиловый спирт (2-пропанол)	1,361 2	,363 3	,364 5	,364 9	,364 2	,361 3
Метиловый спирт (метанол)	1,369 1	,374 0	,378 0	,381 4	,384 2	,385 4
Пропиловый спирт (пропанол)	1,368 4	,371 9	,374 6	,376 6	,377 7	,377 3
Сахароза	1,398 1	,413 0	,427 9	,442 9	,458 4	,477 0
Этиленгликоль	1,383 1	,393 4	,403 4	,413 1	,422 6	,431 9
Этиловый спирт (этанол)	1,420 0	,441 8	,465 1	,490 1	...	...

2.9. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ВЕЩЕСТВ, ВСТРЕЧАЮЩИХСЯ В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

Значения σ приведены в мН · м$^{-1}$ (дин · см$^{-1}$, или эрг · см$^{-2}$).

2.9.1. Растворы неорганических веществ

Растворенное вещество	Температура, °С	σ исходной воды	σ раствора с концентрацией, % по массе				
			5	10	15	20	30
$AgNO_3$	18	73,3	73,8	74,3	74,4	75,3	78,9
$Al_2(SO_4)_3$	18	73,3	74,5	75,2 (7,8%)	...	...	...
$BaCl_2$	30	74,1	71,7	72,6	73,5	74,6	75,6 (24,6%)
$CaCl_2$	30	71,1	72,8	74,8	77,0	79,2	86,4 (31,9%)
$CdCl_2$	15	73,3	73,4	73,7	74,4	75,1	...
$CuSO_4$	30	71,1	71,7	72,3	72,8	73,5	...
$FeSO_4$	18	72,5	73,3	73,9	74,7	...	...
HCl	20	73,0	72,5	72,2	72,0	71,4	70,7 (25%)
HNO_3	20	...	...	72,6	...	72,4	59,6 (70%)
H_2O_2	18	73,0	73,1	73,3	73,4	73,5	75,8 (90,6%)
H_2SO_4	20	...	73,2	73,4	73,8	74,6	53,7 (98,7%)*
K_2CO_3	20	72,7	74,9	75,1	...	78,6	103,8
KCl	18	72,4	73,6	74,5	...	77,2	...
K_2SO_4	18	72,7	73,7	74,8	75,7	...	...
$MgCl_2$	30	71,1	73,0	74,0	77,1	79,3	80,1 (21,5%)
$MgSO_4$	18	72,5	...	74,4	75,9	77,3	78,6 (23,3%)
$MnCl_2$	18	73,3	74,4	75,8	77,3	79,2	87,6 (37,8%)
NH_4Cl	18	72,5	73,3	74,5	...	...	...
NH_4OH	18	73,0	66,5	63,6	61,3	59,3	57,7 (25%)
$(NH_4)_2SO_4$	18	73,3	74,2	75,1	76,0	77,0	83,2 (39%)
$NaCl$	18	72,4	73,9	75,6	76,9 (14%)	...	...
$NaOH$	20	72,8	74,6	77,3	80,8	85,8	99,7 (35%)
Na_2SO_4	18	72,5	73,8	75,1	...	...	...
$ZnSO_4$	18	72,5	73,2	73,9	74,8	75,9	76,5 (22,4%)

* Максимальное значение σ (76,7 мН · м$^{-1}$) имеет 47%-ный раствор H_2SO_4.

2.9.2. Растворы органических веществ

Растворенное вещество	Температура, °С	σ раствора с концентрацией, моль/л					
		0,0078	0,0156	0,0625	0,250	0,50	1,00
Спирты							
аллиловый (2-пропен-1-ол)	15	...	...	69,0	63,2	57,2	50,1
бутиловый (1-бутанол)	25	70,7	69,2	61,5	46,5	...	...
изобутиловый (2-метил-1-пропанол)	18	...	69,8	60,9	54,2 (0,125)	...	...
метиловый (метанол)	18	...	...	...	70,2	68,4	65,1
пропиловый (1-пропанол)	15	...	...	66,8	57,7	50,5	42,4
Фенолы							
гидрохинон	12	...	73,5	72,8	70,8	...	...
о-крезол	21	69,6	67	55,2	47,3 (0,125)	...	...
пирокатехин	12	...	73,2	71,7	66,4	64,2	...
фенол	20	...	71,0	66,3	52,5	45,0	...
Альдегиды и кетоны							
ацетон	15	...	...	69,5	63,6	59,4	54,1
диэтилкетон	16	70,6	68,4	60,8	48,6	...	...
метилэтилкетон	19	71,0	70,3	65,5	57,3	50,3	43,0
пиральдегид	15	...	68,3	62,1	50,1	42,0	...
Кислоты							
валериановая	20	67,0	62,8	50,0	...	...	...
изовалериановая	15	66,9	63,3	50,7	35,0	...	...
изомасляная	15	69,9	68,3	60,5	47,3	39,6	31,9
малеиновая	15	...	...	71,0	69,8	40,1	...
масляная	15	69,9	68,6	...	47,9	40,1	32,4
муравьиная	15	...	...	...	70,0	68,7	66,9
пропионовая	15	...	70,4	67,5	60,1	54,1	47,3
уксусная	15	...	...	70,0	66,8	63,3	59,2
Эфиры							
пропионовометиловый (метилпропионат)	15	69,8	68,4	62,1	49,9	40,5	...
пропионовопропиловый (пропилпропионат)	15	61,2	55,8	49,1 (0,312)	...	...	...
уксусноаллиловый (аллилацетат)	15	68,6	66,4	57,7	50,4 (0,125)	...	...
уксуснометиловый (метилацетат)	15	...	...	67,3	60,0	54,1	46,2
уксуснопропиловый (пропилацетат)	15	66,4	62,5	51,4	43,6 (0,125)	...	...
уксусноэтиловый (этилацетат)	15	69,6	68,0	61,5	49,7	41,5	...
Амины							
анилин	15	...	...	68,3	61,5 (0,125)	...	...
пропиламин	15	...	...	66,6	57,9	51,6	45,4

2.9.3. Растворы труднорастворимых поверхностно-активных

Рвстворенное вещество	Темперв-тура, °С	σ растворов с концентрацией,		
		0,05	0,1	0,2
Спирты				
дециловый (1-деканол)	20	58,2	47,8	34,8
гептиловый (1-гептанол)	25	...	...	71,1
ментол	21,2	...	70,6	69,2
октиловый (1-октанол)	25	...	70	67,5
Кислоты				
каприловая (октановая)	25	...	70	66,6
каприновая (декановая)	25	56,7	47,7	35,2
Соли кислот				
додецилсерной				
(Fe-соль)	25	...	...	54,3
(Ca-соль)	60	...	...	52,0
(Na-соль)	20	...	...	...
тетрадецилсерной				
(Ca-соль)	75	41,5	38,5	33,2
(Na-соль)	25	...	...	...
гексадецилсерной				
(Na-соль)	40	...	...	...
октадецилсерной				
(Na-соль)	40	...	...	...
пальмитиновой				
(K-соль)	20	41,5	34,2	34,2

2.9.4. Растворы хорошорастворимых поверхностно-активных

Рвстворенное вещество	Темперв-тура, °С	σ растворов с концентрацией,		
		1	2	3
Спирты				
амиловый (1-пентанол)	25	...	70,3	69,6
изоамиловый (3-метил-1-бутанол)	18	...	...	70,5
гексиловый (1-гексанол)	25	69,8	67,5	65,1
Кислоты				
капроновая (гексановая)	20	71,2	69,2	67,5
энантовая (гептановая)	20	67,0	62,0	57,4
Соли кислот				
лауриновой (K-соль)	20	58,5	54,0	...
Амины				
толуидин	20	72,4	72	71,7

веществ

ммоль/л						
0,3	0,4	0,5	1	2	3	5
...	...	...	...	...	...	...
70	69,2	68,5	63,5	56,7	52,5	45,8
68,1	65,7	63,5	56,1	49,6	...	...
64,2	61,0	59,2	51,3	42,0	34,5	...
62,8	60,5	58,7	50,7	39,2	...	...
...	...	...	...	...	...	...
48,0	42,7	39,2	32,0	...	...	...
47,0	43,0	40	30,8	30,4	30,4	...
56,4	55,3	54,5	50,6	45,0	40,0	34,5
29,5	29,1	29,0	28,0	27,3	27,2	27,0
51,5	48,0	44,5	36,5	31,0	...	...
40,0	38,5	37,0	33,0	31,5	30,8	(2,6)
...	...	...	35,2	35,1	35,0	34,8
...	...	34,2	34,2	...	...	...

веществ

ммоль/л						
5	10	15	20	30	50	120
68,2	65,0	61,7	59,5	53,3	46,6	38,0
69,1	66,0	63,1	60,0	55,3	...	...
61,0	53,6	47,4	44,5	39,5	...	...
63,7	57,5	53,6	49,6	43,2	...	...
51,5	43,0	...	...	...	...	...
44	36,5	...	34,0	...	34,0	(60)
71	68,5	65	62,2	57,2	46	...

2.10. ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

2.10.1. Теплоемкость растворов солей

Приведены значения удельной теплоемкости c_p, кДж/(кг · К), для растворов, в которых 1 моль вещества растворен в n молях воды при давлении 101 325 Па.

Растворенное вещество	Температура, °С	Теплоемкость при n			
		25	50	100	200
$CaCl_2$	21—51	3,16	3,56	3,84	4,00
K_2CO_3	21—52	3,18	3,56	3,83	3,99
KCl	18	3,46	3,78	3,97	4,06
K_2SO_4	19—52	...	...	3,77	3,96
$LiCl$	11	3,75	3,94	4,07	...
$MgCl_2$	22—52	3,23	3,62	3,88	4,01
$MgSO_4$	18	3,24	3,59	3,84	3,99
$MnCl_2$	0—98	3,29	3,60	3,83	...
$MnSO_4$	19—51	...	3,53	3,82	3,99
NH_4Cl	18	3,67	3,92	4,04	4,11
$(NH_4)_2SO_4$	19—51	3,36	3,68	3,90	...
Na_2CO_3	21—52	3,62	3,80	3,95	4,06
$NaCl$	18	3,68	3,90	4,03	4,09
Na_2HPO_4	16—20	...	...	3,92	4,03
Na_2SO_4	21—52	3,43	3,67	4,02	...
$Pb(NO_3)_2$	18—51	...	3,14	3,56	...
$ZnCl_2$	19—51	3,33	3,70	3,90	...
$ZnSO_4$	20—52	...	3,52	3,81	...

2.10.2. Коэффициенты теплопроводности растворов солей

Приводятся измеренные при 20° С коэффициенты теплопроводности λ, Вт/(м · К).

Растворенное вещество	λ при концентрации раствора, % по массе					
	0	10	20	30	40	50
$BaCl_2$	0,599	0,589 6	0,578	...	...	...
$CaCl_2$	0,599	0,587	0,576	0,560	0,545	...
K_2CO_3	0,599	0,592	0,583	0,564	0,509	0,540
KCl	0,599	0,580	0,559	...	...	...
KCl (30° С)	0,617	0,595	0,574	...	...	...
K_2SO_4	0,599	0,589 6	...	...	...	...
$LiCl$	0,599	0,577	0,554	0,538	...	...
Li_2SO_4	0,599	0,593	0,587	...	...	...
$MgCl_2$	0,599	0,573	0,547	0,516	...	...
$MgSO_4$	0,599	0,592	0,583	...	...	...
NH_4Cl	0,599	0,566	0,531	...	...	...
Na_2CO_3	0,599	0,607	...	...	...	...

Продолжение

Растворенное вещество	λ при концентрации раствора, % по массе					
	0	10	20	30	40	50
NaCl	0,599	0,589 6	0,578	...	...	...
NaCl (30° C)	0,618	0,603	0,589 6	...	...	...
Na_3PO_4	0,599	0,613	...	...	...	...
Na_2SO_4	0,599	0,600	...	...	...	...
Na_2SO_4 (30°C)	0,617	0,619	...	...	...	...
$ZnCl_2$	0,599	0,577	0,551	0,521	0,486	...
$ZnSO_4$	0,599	0,587	0,574	0,559	...	...

2.11. АЗЕОТРОПНЫЕ ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ

2.11.1. Двухкомпонентные растворы

Второй компонент раствора			Азеотропный раствор	
Наименование	Формула	Т. кип., °С	Содержание воды, % по массе	Т. кип., °С
Акрилонитрил	C_3H_3N	80,1	16,3	76,5
Акролеин	C_3H_4O	52,8	2,6	52,4
Аллилацетат	$C_5H_8O_2$	104,1	16,7	83
Аллиловый спирт (2-пропен-1-ол)	C_3H_6O	96,9	27,7	88,9
Амиловый спирт (1-пентанол)	$C_5H_{12}O$	137,8	54,4	95,8
трет-Амиловый спирт (2-бутанол, 2-метил)	$C_5H_{12}O$	102,2	27,5	87,3
Анизол	C_7H_8O	153,8	40,5	95,5
Анилин	C_6H_7N	184,3	81,8	75
Ацетонитрил	C_3H_3N	77,2	14,3	70,6
Бензол	C_6H_6	80,2	8,8	69,2
Бутилакрилат	$C_7H_{12}O_2$	147	40	94,5
Бутилацетат	$C_6H_{12}O_2$	126,2	28,1	90,2
втор-Бутилацетат	$C_6H_{12}O_2$	112,4	22,5	87
трет-Бутилметиловый эфир (метилбутилат)	$C_6H_{12}O$	55	4	52,6
Бутиловый спирт (1-бутанол)	$C_4H_{10}O$	117,4	42,5	92,7
втор-Бутиловый спирт (2-бутанол)	$C_4H_{10}O$	99,5	26,8	87,0
трет-Бутиловый спирт (2-метил-2-пропанол)	$C_4H_{10}O$	82,5	11,8	79,9
Бутилэтиловый эфир (этилбутилат)	$C_6H_{14}O$	92,2	11,9	76,6
трет-Бутилэтиловый эфир (*трет*-этилбутилат)	$C_6H_{14}O$	73	6	65,2
Винилацетат	$C_4H_6O_2$	72,7	7,3	66
Винилизобутиловый эфир	$C_6H_{12}O$	83,4	7,8	70,5
Винилизопропиловый эфир	$C_6H_{10}O$	55,7	2,7	51,8
Винилпропиловый эфир	$C_6H_{10}O$	65,1	5	59
Винилэтиловый эфир	C_4H_8O	35,5	1,5	34,6
Гексиловый спирт (1-гексанол)	$C_6H_{14}O$	157,1	67,2	97,8
Гептиловый спирт (1-гептанол)	$C_7H_{16}O$	176,1	83	98,7

Продолжение

Второй компонент раствора			Азеотропный раствор	
Наименование	Формула	Т. кип., °С	Содержание воды, % по массе	Т. кип., °С
1,4-Диоксан	$C_4H_8O_2$	101,3	18	87,8
Дихлорметан	CH_2Cl_2	41,5	1,5	38,1
1,2-Дихлорэтан	$C_2H_4Cl_2$	83,5	8,2	71,6
Диэтиловый эфир	$C_4H_{10}O$	34,2	1,3	34,1
Изоамиловый спирт (3-метил-1-бутанол)	$C_5H_{12}O$	132,0	49,6	95,1
Изобутиловый спирт (2-метил-1-пропанол)	$C_4H_{10}O$	107,0	33,0	89,8
Изопропиловый спирт (2-пропанол)	C_3H_8O	82,5	12,0	80,1
м-Ксилол (1,3-диметилбензол)	C_8H_{10}	139,1	40	94,5
Масляная кислота	$C_4H_8O_2$	162,4	81,5	99,4
Масляный альдегид	C_4H_8O	74,8	9,7	68,0
Метакриловый альдегид	C_4H_6O	68,0	7,7	63,8
Метилакрилат	$C_4H_6O_2$	80	7,2	71
Метилацетат	$C_3H_6O_2$	56,3	5,0	56,1
Метилпропионат	$C_4H_8O_2$	79,7	8,2	71,0
Метилэтилкетон	C_4H_8O	79,6	11,0	73,4
Нитрометан	CH_3NO_2	101,2	23,6	83,6
Нитроэтан	$C_2H_5NO_2$	114,1	28,5	87,2
Октиловый спирт (1-октанол)	$C_8H_{18}O$	195,1	90	99,4
Пиридин	C_5H_5N	115,3	41,3	93,6
Пропилэтиловый эфир (этилпропионат)	$C_5H_{12}O$	63,6	4	59,5
Пропионитрил	C_3H_5N	97,0	24	81,5
Пропионовая (пропановая) кислота	$C_3H_6O_2$	141,1	83,6	99,2
Пропионовый альдегид	C_3H_6O	47,9	2	47,5
Сероуглерод	CS_2	46,5	2	43,6
Стирол	C_8H_8	145,8	40,9	93,9
Тетрахлорэтилен	C_2Cl_4	121	17,2	88,5
Толуол	C_7H_8	110,6	20,2	85
Триметиламин	C_3H_9N	3,2	10	75,5
1, 1, 2-Трихлорэтан	$C_2H_3Cl_3$	113,8	16,4	86,0
Трихлорэтилен	C_2HCl_3	86,4	5,4	73,6
Триэтиламин	$C_6H_{15}N$	89,4	10	75
Углерод четыреххлористый	CCl_4	76,7	4,1	66
Фенол	C_6H_6O	182,0	90,8	99,5
Хлораль (трихлорэтаналь)	C_2HCl_3	97,75	7	95
Хлорбензол	C_6H_5Cl	131,8	28,4	90,2
Циклогексан	C_6H_{12}	80,8	8,4	69,5
Циклогексанол	$C_6H_{12}O$	160,6	69,5	97,8
Циклогексанон	C_6H_{10}	155,6	55	96,3
Циклогексен	C_6H_{10}	82,7	10	70,8
Этилакрилат	$C_5H_8O_2$	99,5	15	81,1
Этилацетат	$C_4H_8O_2$	77,1	8,5	70,4
Этилбензол	C_8H_{10}	136,2	33,0	92
Этиловый спирт (этанол)	C_2H_6O	78,3	4,0	78,2
Этилформиат	$C_3H_6O_2$	54,2	5	52,6

2.11.2. Трехкомпонентные растворы

I компонент — вода (H_2O, т. кип. 100° С).

II компонент: Наименование	II компонент: Формула	II компонент: Т. кип., °С	III компонент: Наименование	III компонент: Формула	III компонент: Т. кип., °С	Азеотропный раствор: Содержание компонентов, % по массе: I	II	III	Азеотропный раствор: Т. кип., °С
Амиловый спирт	$C_5H_{12}O$	137,8	Амилацетат	$C_7H_{14}O$	148,8	56,2	33,3	10,5	94,8
			Амилформиат	$C_6H_{12}O_2$	132	37,5	21,5	41	91,4
Ацетон	C_3H_6O	56,1	Изопрен	C_5H_8	34,8	0,4	7,6	92	32,5
Ацетонитрил	C_3H_3N	81,6	Бензол	C_6H_6	80,2	66	8,2	23,3	66
			Триэтиламин	$C_6H_{15}N$	89,7	6	31	63	68,9
Бензол	C_6H_6	80,2	Этанол	C_2H_6O	78,3	1	44	55	72,9
Бутиловый спирт (1-бутанол)	$C_4H_{10}O$	117,8	1-Гексанол	$C_6H_{14}O$	155,2	1,3	91,2	7,5	69,2
			Бутилакрилат	$C_7H_{12}O_2$	147	50	37,6	12,4	92
			Бутилацетат	$C_6H_{12}O_2$	126,1	37,3	27,4	35,3	89,7
			Бутилформиат	$C_5H_{10}O_2$	106,6	21,3	10	68,7	83,6
			Бутилхлорацетат	$C_6H_{11}ClO_2$	181,9	41,8	50,3	7,9	93,1
втор-Бутиловый спирт (2-бутанол)	$C_4H_{10}O$	99,4	Бензол	C_6H_6	80,1	7	5	88	38,2
			втор-Бутилацетат	$C_6H_{12}O_2$	112,2	20,2	27,4	52,4	85,5
			Дибутиловый эфир	$C_8H_{18}O$	142,1	24,7	56,1	19,2	86,6
			Метилциклогексан	C_7H_{14}	101,1	11,9	21,9	66,2	77,1
			Циклогексен	C_6H_{10}	82,7	8,7	5,5	78,2	69,7
трет-Бутиловый спирт (2-метил-2-пропанол)	$C_4H_{10}O$	82,5	Бензол	C_6H_6	80,2	8,1	21,4	70,5	67,3
1, 2-Дихлорэтан	$C_2H_4Cl_2$	83,5	Циклогексан	C_6H_{12}	80,7	8	21	71	65
			Этанол	C_2H_6O	78,3	5	78	17	66,7
			Изопропиловый спирт (2-пропанол)	C_3H_8O	82,3	7,7	73,3	19,0	69,7

Продолжение

II компонент			III компонент			Азеотропный раствор			
Наименование	Формула	Т. кип., °С	Наименование	Формула	Т. кип., °С	Содержание компонентов, % по массе: I	II	III	Т. кип., °С
Изоамиловый спирт (3-метил-1-бутанол)	$C_5H_{12}O$	137,8	Изоамилацетат	$C_7H_{14}O_2$	142	44,8	31,2	24,0	93,6
			Изоамилформиат	$C_6H_{12}O_2$	124,2	32,4	19,6	48,0	89,8
			Изоамилхлорацетат	$C_7H_{13}ClO_2$	195,2	46,2	47,3	6,5	95,4
Изобутиловый спирт (2-метил-1-пропанол)	$C_4H_{10}O$	108	Изобутилацетат	$C_6H_{12}O_2$	117,2	30,4	23,1	46,5	86,8
			Изобутилформиат	$C_5H_{10}O_2$	98,4	17,3	6,7	76,0	80,2
			Изобутилхлорацетат	$C_6H_{11}ClO_2$	174,4	33,6	53,1	13,3	90,2
Метиловый спирт (метанол)	CH_4O	64,3	Метилхлорацетат	$C_3H_5ClO_2$	131,4	5,3	81,2	13,5	67,8
			1, 1, 2-Трифторхлорэтан	$C_2F_3Cl_3$	47,5	0,6	3,0	96,4	39,4
Метилэтилкетон	C_4H_8O	79,6	Бензол	C_6H_6	80,1	8,9	17,5	73,6	68,9
			Гексан	C_6H_{14}	68,7	1	22	77	55
			Циклогексан	C_6H_{12}	80,7	5	35	60	63,6
Муравьиная кислота	CH_2O_2	100,7	м-Ксилол	C_8H_{10}	139	10,6	40,4	49,0	97,5
Нитрометан	CH_3NO_2	101,0	Диэтилкетон	$C_5H_{10}O$	102,2	18	17	65	82,4
			Изопропиловый спирт (2-пропанол)	C_3H_8O	82,3	11,7	36,8	51,5	78,0
Пиридин	C_5H_5N	115,5	Пропиловый спирт (1-пропанол)	C_3H_8O	97,2	17,5	55,9	26,6	82,3
			Гептан	C_7H_{16}	98,4	14,0	13,2	72,8	78,6
			Октан	C_8H_{18}	125,7	22,5	25,5	52	86,7
			Нонан	C_9H_{20}	150,7	30,5	37,0	32,5	90,5
			Декан	$C_{10}H_{22}$	173,3	35,5	45,5	19,0	92,3
			Ундекан	$C_{11}H_{24}$	194,5	38,5	51	10,5	93,1
			Додекан	$C_{12}H_{26}$	216	40,5	54,5	5,0	93,5
Пропиловый спирт (1-пропанол)	C_3H_8O	97,2	Бензол	C_6H_6	80,1	8,6	9,0	82,4	68,5
			Пропилацетат	$C_5H_{10}O_2$	101,6	17,0	10,0	73,0	82,4
			Пропилформиат	$C_4H_8O_2$	80,9	13	5	82	70,8

Сероуглерод	CS_2	46,2	Пропилхлорацетат	$C_5H_9ClO_2$	162,3	25,2	58,3	16,5	88,6
			Циклогексан	C_6H_{12}	80,7	8,5	10,0	81,5	66,6
			Циклогексен	C_6H_{10}	82,7	9,0	11,5	79,5	63,2
			Ацетон	C_3H_6O	56,4	0,8	75,2	24,0	38,0
			Этанол	C_2H_6O	78,3	1,6	93,4	5,0	41,3
Трихлорэтилен	C_2HCl_3	86,9	Аллиловый спирт (2-пропен-1-ол)	C_3H_6O	97,1	7,5	80,0	12,5	71,4
			Ацетонитрил	C_2H_3N	81,6	6,4	73,1	20,5	67
			Изопропиловый спирт (2-пропанол)	C_3H_8O	82,3	7	73	20	69,4
Углерод четыреххлористый	CCl_4	76,5	Пропиловый спирт (1-пропанол)	C_3H_8O	97,3	7,1	84,8	8,1	71,5
			Этанол	C_2H_6O	78,3	5,5	78,4	16,1	67
			Аллиловый спирт (2-пропен-1-ол)	C_3H_6O	96,9	5	84	11	65,1
			втор-Бутиловый спирт (2-бутанол)	$C_4H_{10}O$	99,5	0,9	93,9	5,2	65,6
			трет-Бутиловый спирт (2-метил-2-пропанол)	$C_4H_{10}O$	82,5	3,1	85,0	11,9	64,7
			Метилэтилкетон	C_4H_8O	79,6	3,0	74,8	22,2	65,7
Хлороформ	$CHCl_3$	61	Пропиловый спирт (1-пропанол)	C_3H_8O	97,2	5	84	11	65,4
			Этанол	C_2H_6O	78,3	4,5	85,5	10,0	62
			Ацетон	C_3H_6O	56,4	4,0	57,6	38,4	60,4
			Метилацетат	$C_3H_6O_2$	56,8	4,5	66,7	28,8	60,6
			Метанол	CH_4O	64,7	4	81	15	52,6
Этанол	C_2H_6O	78,3	Акрилонитрил	C_3H_3N	77,2	8,7	20,3	71,0	69,5
			Бензол	C_6H_6	80,2	7,4	18,5	74,1	64,9
			Бутиламин	$C_4H_{11}N$	77,8	7,5	42,5	50,0	81,8
			Метилэтилкетон	C_4H_8O	79,6	11	14	75	73,2
			Толуол	C_7H_8	110,6	12	37	51	74,4
			Триэтиламин	$C_6H_{15}N$	89,4	9	13	78	74,7
			Циклогексан	C_6H_{12}	80,7	4,8	19,7	76	62,1
			Циклогексен	C_6H_{10}	82,7	7	20	73	64,0
			Этилакрилат	$C_5H_8O_2$	99,3	10,1	48,3	41,6	77,1
			Этилацетат	$C_4H_8O_2$	77,0	9,0	8,4	82,6	76,2
			Этилхлорацетат	$C_4H_7ClO_2$	143,5	17,5	61,7	20,8	81,3

2.11.3. Четырехкомпонентные растворы

I компонент — вода (H_2O, т. кип. 100° С).

Характеристика компонентов раствора				Азеотропный раствор				
Компонент	Наименование	Формула	Т. кип., °С	Содержание компонентов, % по массе: I	II	III	IV	Т. кип., °С
II	Бутиловый спирт (1-бутанол)	$C_4H_{10}O$	117,7	30	13	51	6	90,6
III	Бутилацетат	$C_6H_{12}O_2$	120,1					
IV	Дибутиловый эфир	$C_8H_{18}O$	142,1					
II	Этанол	C_2H_6O	78,3	8,7	11,1	0,1	80,1	70
III	Кротоновый альдегид	C_4H_6O	102,2					
IV	Этилацетат	$C_4H_8O_2$	77,1					
II	Этанол	C_2H_6O	78,3	6,8	18,7	62,4	12,1	64,8
III	Бензол	C_6H_6	80,1					
IV	Гептан	C_7H_{16}	98,4					
II	Этанол	C_2H_6O	78,3	6,7	17,7	61,4	14,1	64,7
III	Бензол	C_6H_6	80,1					
IV	2, 2, 4-Триметилпентан	C_8H_{18}	99,2					
II	Этанол	C_2H_6O	78,3	6,1	19,2	20,4	54,3	62,1
III	Бензол	C_6H_6	80,1					
IV	Циклогексан	C_6H_{12}	80,7					

2.12. ПОНИЖЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАМЕРЗАНИЯ И ПОВЫШЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

2.12.1. Понижение температуры замерзания

Обозначения: m — концентрация безводного вещества, моль/кг воды; Δt — молярное понижение температуры замерзания, °С.

m	Δt	m	Δt	m	Δt	m	Δt
$AlCl_3$		$CaCl_2$		$Ca(OH)_2$		1,11	9,0
0,046	6,0	0,010	5,1	0,018	4,9	2,11	13,0
0,398	6,52	0,050	4,85	0,023	4,99	2,63	15,2
2,126	21,16	0,101	4,79			$FeSO_4$	
$Al_2(SO_4)_3$		0,508	5,33	$FeCl_3$		0,064	2,3
0,013	5,0	1,984	7,68	0,021	6,9	0,149	2,13
0,368	4,13	4,324	11,79	0,084	6,02	0,363	2,00
				0,353	6,15	0,911	1,82

Продолжение

m	Δt
H_2O_2	
0,067	1,84
0,131	1,85
0,198	1,87
0,487	1,86
1,120	1,86
1,695	1,87
HCl	
0,001	3,67
0,002	3,66
0,005	3,63
0,01	3,60
0,02	3,57
0,05	3,53
0,105	3,52
0,156	3,53
0,502	3,65
1,047	3,94
1,218	4,05
HClO	
0,246	1,9
0,463	1,9
H_2SO_4	
0,001	5,32
0,005	4,99
0,011	4,70
0,022	4,48
0,053	4,15
0,105	3,99
0,203	3,77
0,369	3,7
0,958	3,97
2,313	5,11
KCl	
0,001	3,65
0,005	3,64
0,010	3,60
0,056	3,48
0,111	3,43
0,172	3,38
0,467	3,30
0,947	3,26
3,338	3,21
K_2SO_4	
0,001	5,28
0,005	5,30
0,010	5,00
0,012	4,25
$MgCl_2$	
0,064	4,84
0,133	4,87
0,276	5,02
0,539	5,41
$MgSO_4$	
0,001	3,38
0,005	3,04
0,010	2,87
NH_3	
0,060	1,8
0,103	1,84
NH_4Cl	
0,001	3,62
0,010	3,56
0,052	3,47
0,114	3,41
0,460	3,32
0,963	3,29
1,158	3,30
$(NH_4)_2SO_4$	
0,001	5,29
0,005	5,03
0,010	4,86
0,041	4,52
0,132	4,14
0,439	3,70
1,214	3,31
NaCl	
0,002	3,68
0,005	3,64
0,014	3,59
0,017	3,57
0,104	3,47
0,187	3,43
0,592	3,38
0,999	3,38
1,277	3,40
NaF	
0,009	3,66
0,046	3,49
0,091	3,44
0,496	3,28
NaH_2PO_4	
0,033	3,23
0,070	3,43
0,131	3,30
0,226	3,25
Na_2HPO_4	
0,021	4,70
0,052	4,66
0,098	4,45
0,112	4,43
Na_2SO_4	
0,001	5,48
0,002	5,31
0,009	5,06
0,016	4,91
0,032	4,73
0,103	4,36
Na_2SiO_3	
0,005	7,2
0,010	7,0
0,050	5,8
0,103	5,30
0,568	3,80
1,429	3,00
Cl_2	
0,018	3,88
0,033	3,47
0,050	3,15
0,077	2,85
CO_2	
0,057	2,1
0,080	2,6

2.12.2. Повышение температуры кипения

Обозначения: m — концентрация безводного вещества, моль/кг воды; Δt — молярное повышение температуры кипения, °С.

m	Δt
$CaCl_2$	
0,001	1,529
0,002	1,472
0,003	1,446
0,006	1,405
0,016	1,355
0,033	1,310
0,065	1,243
0,160	1,231
0,315	1,304

Продолжение

m	Δt
$CuSO_4$	
0,001	0,890
0,002	0,809
0,003	0,782
0,006	0,733
0,016	0,671
0,034	0,617
0,065	0,566
0,161	0,505
0,304	0,460
0,999	0,37
2,027	0,43
4,622	0,815
KCl	
0,010	1,0
0,050	0,96
0,100	0,90
0,200	0,93
0,500	0,92
0,830	0,93
2,000	0,947
2,470	0,901
4,000	1,016
5,000	1,043
6,000	1,068
7,800	1,106
K_2SO_4	
0,001	1,512
0,002	1,498
0,003	1,441
0,006	1,414
0,016	1,350
0,035	1,282
0,065	1,237
0,164	1,164
0,327	1,111
$MgCl_2$	
0,354	1,18
0,651	1,31
1,457	1,694
2,317	1,945
$MgSO_4$	
0,001	0,905
0,002	0,850
0,003	0,794
0,006	0,756
0,016	0,696
0,033	0,644
0,065	0,597
0,160	0,536
0,300	0,490
3,610	0,403
6,002	0,605
NH_4Cl	
0,141	0,91
0,412	0,88
0,825	0,92
2,345	0,93
3,339	1,00
4,386	1,118
6,421	1,316
$(NH_4)_2SO_4$	
0,024	1,6
0,084	1,2
0,218	1,08
0,430	0,93
2,17	0,98
3,47	1,319
4,17	1,501
NaCl	
0,208	0,92
0,492	0,95
0,921	0,99
1,505	0,992
2,264	1,037
3,209	1,205
5,341	1,28
NaOH	
0,512	0,97
Na_2SO_4	
0,001	1,519
0,002	1,507
0,003	1,458
0,006	1,430
0,016	1,366
0,032	1,305
0,065	1,247
0,159	1,175
0,308	1,118
0,476	1,05
1,37	1,98
2,70	0,944

2.12.3. Температура кипения и состав водных растворов некоторых органических веществ

Концентрация органического вещества, мол. %: Раствор	Концентрация органического вещества, мол. %: Пар	Т. кип., °C
Ацетальдегид		
0,5	25	93,5
1	50	82,0
4	75	63,0
10	89	43,0
20	93	33,0
30	...	29,0
50	...	25,3
60	...	24,6
70	...	23,8
Ацетон		
1,0	33,5	87,5
2,3	46,2	83,0
4,1	58,5	76,5
12,0	75,6	66,2

Продолжение

Концентрация органического вещества, мол. %		Т. кип., °С
Раствор	Пар	
26,4	80,2	61,8
30,0	80,9	61,1
44,4	83,2	60,0
50,6	83,7	59,7
53,8	84,0	59,5
60,9	84,7	58,9
66,1	86,0	58,5
79,3	90,0	57,4
85,0	91,8	57,1
100,0	100,0	56,2
Бутиловый спирт (1-бутанол)		
0,1	1,9	99,4
0,2	4,9	98,4
0,6	11,6	96,8
1,2	19,2	93,7
1,5	22,5	93,4
2,0	24,4	93,0
2,5	24,8	92,7
42,3	25,0	92,8
42,9	25,2	92,9
44,8	25,0	92,9
49,4	26,0	93,4
50,4	26,4	93,5
70,8	34,5	96,7
74,3	37,1	97,9
93,0	64,8	108,8
94,5	67,7	109,6
95,3	70,1	110,6
96,1	73,3	111,5
1,4-Диоксан		
0,8	10,3	97,2
2,4	22,7	93,9
5,2	33,5	91,0
9,1	39,0	89,4
13,5	42,5	88,6
20,3	44,3	88,2
29,8	46,0	87,9
44,2	49,0	87,6
54,0	50,7	87,6
68,8	52,3	87,8
86,5	61,8	89,6
96,3	79,0	94,8
100,0	100,0	101,1
Изобутиловый спирт (2-метил-1-пропанол)		
0,2	4,3	98,9
0,7	16,3	95,1
1,2	27,0	91,9
3,2	32,6	89,5
4,1	33,0	89,5
4,6	33,2	89,5
33,0	33,1	89,2
36,2	32,9	89,4
39,5	33,3	89,4
42,4	33,9	89,5
43,6	34,0	89,5
60,3	37,4	90,3
82,8	55,4	96,0
85,0	58,0	97,1
86,5	59,6	97,7
Изопропиловый спирт (2-пропанол)		
1,0	11,0	95,0
2,0	21,6	92,0
10,0	50,1	82,7
12,1	51,2	82,3
16,6	52,1	82,0
19,3	53,2	81,7
24,5	53,9	81,6
29,8	55,1	81,3
38,3	57,0	80,9
44,6	59,2	80,7
55,9	62,5	80,3
64,6	66,4	80,1
66,0	67,1	80,2
69,5	69,1	80,1
76,5	73,7	80,2
80,9	77,4	80,4
87,2	83,4	81,5
95,3	93,2	82,2
Метиловый спирт (метанол)		
2,0	13,4	96,4
6,0	30,4	91,2
10,0	42,2	87,7
20,0	58,6	81,6
30,0	66,3	78,1
50,0	77,6	73,3
60,0	82,8	71,1
80,0	92,0	67,4
90,0	96,0	65,9
100,0	100,0	64,9
Метилэтилкетон		
3,0	61,1	77,0
5	61,1	77,0
10	65,1	73,2
20	65,1	73,2
30	65,1	73,2
40	65,1	73,2
50	65,1	73,2
60	65,2	73,2
70	66,2	73,3
80	69,5	73,6
90	78,4	75,2
100	100,0	79,5
Муравьиная кислота*		
0,8	0,4	100,0
5,1	2,4	100,1
14,8	7,7	100,3
24,9	14,1	101,6
33,1	20,4	102,7
42,0	28,8	103,8
49,2	37,5	104,8
54,2	44,6	105,5
67,3	63,4	107,2
73,1	72,8	107,6
76,8	78,0	107,6
81,6	83,6	107,0
84,9	87,5	106,2
89,1	90,9	104,9
90,9	92,3	104,0
100,0	100,0	101,0
Пиридин		
0,7	7,7	98,2
1,0	10,4	97,3
4,9	18,0	94,7
13,4	21,9	94,4
17,3	22,0	94,4
24,6	23,9	94,4
28,4	25,1	94,6

* Концентрация выражена в % по массе.

Продолжение

Концентрация органического вещества, мол. %: Раствор	Пар	Т. кип., °C
36,6	27,6	95,3
50,0	32,9	...
87,3	63,5	106,5
92,7	81,3	110,9
Пропиловый спирт (1-пропанол)		
1,0	11,0	95,0
2,0	21,6	92,0
4,0	32,0	90,5
6,0	35,1	89,5
10,0	37,2	88,5
20,0	39,2	88,1
30,0	40,4	87,9
40,0	42,4	87,8
43,2	43,2	87,8
50,0	45,2	87,9
60,0	49,2	88,3
70,0	55,1	89,0
80,0	64,1	90,5
85,0	70,4	91,5
90,0	77,8	92,8
96,0	90,0	95,0
100,0	100,0	97,3
Уксусная кислота		
5,0	3,7	100,3
10,0	7,1	100,6
15,0	10,4	...
20,0	13,9	101,6
25,0	17,1	...
30,0	20,7	102,1
40,0	28,4	103,2
50,0	37,0	104,4
60,0	46,7	105,8

Концентрация органического вещества, мол. %: Раствор	Пар	Т. кип., °C
70,0	57,4	107,5
80,0	69,7	110,1
90,0	83,5	113,8
95,0	90,6	115,4
100	100	118,1
Фурфурол		
1	5,5	98,6
2	8,0	98,1
4	9,2	97,9
9,2	9,2	97,9
50	9,2	97,9
70	9,5	98,7
80	11	100,6
90	19	109,5
92	32	122,5
94	64	146,0
96	81	154,8
98	90	158,8
100	100	161,7
Этиленгликоль*		
10	0,2	100,3
20	0,3	100,6
30	0,5	101,0
40	0,7	101,5
50	1,8	103,5
70	2,6	106,3
80	4,0	110,8
85	5,3	114,3
90	8,5	120,5
95	15,5	130,1
100	100	197,0

Концентрация органического вещества, мол. %: Раствор	Пар	Т. кип., °C
Этиловый спирт (этанол)*		
0,5	5,0	99,4
1,0	10,0	98,9
2,0	18,0	97,8
3,0	24,5	96,9
4,0	30,7	95,9
5,0	35,7	95,1
6,0	39,6	94,2
7,0	43,1	93,5
8,0	45,7	92,8
9,0	48,4	92,1
10,0	50,4	91,5
12,0	54,0	90,4
14,0	57,0	89,4
16,0	59,4	88,6
18,0	61,6	87,8
20,0	63,7	87,1
25,0	68,0	85,8
30,0	70,7	84,5
35,0	72,6	83,8
40,0	74,0	83,1
45,0	75,4	82,5
50,0	76,8	82,0
55,0	78,2	81,4
60,0	79,5	81,0
65,0	80,7	80,5
70,0	82,3	80,0
75,0	84,0	79,5
80,0	86,0	79,1
85,0	88,5	78,1
90,0	91,3	78,4
95,0	95,1	78,2
100,0	100	78,3

* Концентрация выражена в % по массе.

2.12.4. Перегонка с водяным паром

Обозначения: t — температура кипения вещества, °C; t' — температура кипения его в струе водяного пара, °C; g — содержание вещества в отгоне, % по массе.

Вещество	t	t'	g	Вещество	t	t'	g
Анилин	189,9	98,4	23,1	Нитробензол	208,3	99,3	15,3
Бензол	80,2	69,2	91,1	Ртуть	356,8	100,0	0,40
о-Крезол	190,1	98,8	19,3	Фенол	181,4	98,6	20,9
Нафталин	218,2	99,3	14,4				

2.13. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

2.13.1. Интегральные теплоты растворения кислот и щелочей при 25° С

Обозначения: ΔH_m — интегральная теплота растворения, кДж/моль; n — число молей воды на 1 моль растворяемого вещества; n_1 — число молей растворяемого вещества на 1000 г воды.

n	n_1	ΔH_m					
		HCl	H_2SO_4	HNO_3	NH_3 (газ)	NaOH	KOH
0,5	110,02	...	—15,73	...	...	...	...
1	55,51	—26,225	—28,07	—13,113	—29,54	...	...
2	27,75	—48,820	—41,92	—20,083	—32,05	...	...
3	18,50	—56,852	—48,99	—23,882	—32,76	—28,891	—41,080
4	13,88	—61,204	—54,06	—26,142	—33,26	—34,434	—45,77
5	11,10	—64,049	—58,03	—27,891	—33,60	—37,760	—48,24
6	9,25	—65,890	—60,75	—29,836	...	—39,874	—49,873
8	6,94	—68,233	—64,60	—31,125	...	—41,924	—51,756
10	5,55	—69,488	—67,03	—31,840	—34,27	—42,500	—52,656
15	3,70	—70,990	—70,17	—32,459	...	—42,844	—53,618
20	2,78	—71,774	—71,50	—32,250	—34,43	—42,865	—53,953
30	1,85	—72,592	—72,68	—32,761	—34,48	...	...
40	1,39	—73,023	—73,09	—32,752	—34,48	...	...
50	1,11	—73,279	—73,35	—32,744	—34,52	—42,530	—54,329
75	0,74	—73,647	—73,68	—32,740	...	...	...
100	0,56	—73,848	—73,97	—32,748	—34,60	—42,342	—54,455
200	0,28	—74,203	—74,94	—32,803	—34,64	—42,300	—54,560
500	0,11	—74,521	—76,73	—32,899	...	—42,363	—54,748
700	0,079	—74,609	—77,57	—32,941	...	...	...
1 000	0,056	—74,684	—78,58	—32,978	...	—42,468	—54,873
2 000	0,028	—74,822	—80,88	—33,049	...	—42,551	—54,999
5 000	0,011	—74,931	—84,43	—33,133	...	—42,656	—55,103
10 000	0,005 6	—74,994	—87,07	—33,187	...	—42,719	—55,166
20 000	0,002 8	—75,040	—89,62	...	...	...	...
50 000	0,001 1	—75,078	—92,34	—33,267	...	—42,802	—55,246
∞	1/∞	—75,145	—96,19	—33,338	—34,64	—42,865	—55,31

2.13.2. Интегральные теплоты растворения солей при 18° С

Обозначения расшифрованы в п. 2.13.1.

Вещество	n	ΔH_m	Вещество	n	ΔH_m
LiCl (25° С)	400	—36,40	$BaCl_2$	400	—8,66
LiBr (25° С)	400	—48,49	$BaCl_2 \cdot H_2O$	400	—6,49
NaCl (25° С)	400	+4,27	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	400	+18,49
NaBr (25° С)	400	—0,29	K_2SO_4 (25° С)	400	+24,69
KCl (25° С)	400	+17,57	$HgSO_4$	400	—84,94
KBr (25° С)	400	+20,29	$HgSO_4 \cdot H_2O$	400	—55,65
KI (25° С)	400	+20,67	$HgSO_4 \cdot 2H_2O$	400	—46,23
NH_4Cl (25° С)	400	+15,06	$MgSO_4 \cdot 4H_2O$	400	—17,74

Продолжение

Вещество	n	ΔHm	Вещество	n	ΔHm
$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	400	+0,42	$CuSO_4 \cdot 3H_2O$	800	−15,10
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	400	+16,11	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	800	+11,72
$ZnSO_4$	400	−77,57	Na_2SO_3	800	−11,30
$ZnSO_4 \cdot H_2O$	400	−4,18	$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$	800	+46,86
$ZnSO_4 \cdot 6H_2O$	400	+3,51	Na_2HPO_4	400	−23,64
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	400	+17,70	$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	400	+1,59
$CuSO_4$	800	−66,53	$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$	400	+48,58
$CuSO_4 \cdot H_2O$	800	−39,04	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	400	+95,14

2.13.3. Термодинамические величины для ионов в водных растворах

Обозначения: ΔH^0_{298} — изменение энтальпии (тепловой эффект) при образовании соединений из простых веществ в стандартных условиях, Дж/г · ион; ΔZ^0_{298} — изменение изобарного потенциала при тех же условиях, кДж/г · ион; S^0_{298} — стандартное значение энтропии, Дж/(г · ион · К).

Ион	ΔH^0_{298}	ΔZ^0_{298}	S^0_{298}
Ag^+	105,90	77,111	73,93
Al^{3+}	−524,7	−481,2	−313,4
AsO_4^{3-}	−849	−636	−144,8
Ba^{2+}	−538,36	−560,7	12,6
Br^-	−120,92	−102,818	80,71
BrO_3^-	−40,2	45,6	161,1
CH_3COO^-	−488,871	−375,39	...
CN^-	151,0	165,7	92,0
CO_3^{2-}	−676,26	−528,10	−53,1
$C_2O_4^{2-}$	−824,2	−674,9	51,0
Ca^{2+}	−542,96	−553,04	−55,2
Cd^{2+}	−72,38	−77,74	−61,1
Cl^-	−167,456	−131,17	55,10
ClO^-	−107,65	−38,53	47,53
ClO_2^-	−69,0	14,6	100,4
ClO_3^-	−98,32	−2,59	163,2
ClO_4^-	−131,42	−10,75	180,7
Co^{2+}	−67,4	−51,3	−111,7
CrO_4^{2-}	−863,2	−706,3	38,5
Cs^+	−247,7	−282,04	133,1
Cu^+	−71,5	50,2	39,3
Cu^{2+}	−64,39	64,98	−98,7
F^-	−329,11	−276,48	−9,6
Fe^{2+}	−87,9	−84,93	−113,4
Fe^{3+}	−135,6	−10,54	−293,3

Продолжение

Ион	ΔH^0_{298}	ΔZ^0_{298}	S^0_{298}
H^+	0	0	0*
$HCOO^-$	—410,0	—334,7	91,6
HCO_3^-	—691,11	—587,06	95,0
Hg_2^{2+}	168,2	154,18	74,1
Hg^{2+}	174,0	164,77	—22,6
HPO_4^{2-}	—1298,7	—1094,1	—36,0
HS^-	—17,66	12,59	61,1
HSO_3^-	—627,98	—527,31	132,38
HSO_4^-	—885,75	—752,87	126,86
$H_2PO_4^-$	—1302,5	—1135,1	89,1
I^-	—55,94	—51,67	109,37
IO_3^-	—230,1	—135,6	115,9
K^+	—251,21	—282,278	109,5
Li^+	—278,462	—293,80	14,2
Mg^{2+}	—461,96	—456,01	—118,0
Mn^{2+}	—218,8	—223,4	—79,9
MnO_4^-	—518,4	—425,1	190,0
NH_4^+	—132,80	—79,49	112,84
NO_2^-	—106,3	—35,35	125,1
NO_3^-	—206,572	—110,50	146,4
Na^+	—239,655	—261,872	60,2
Ni^{2+}	—64,0	—46,4	—123,0
OH^-	—229,940	—157,297	—10,539
PO_4^{3-}	—1284,1	—1025,5	—218
Pb^{2+}	1,63	—24,31	21,3
Rb^+	—264,4	—282,21	124,3
S^{2-}	41,8	83,7	—26,8
SO_4^{2-}	—907,5	—741,99	17,2
Sr^{2+}	—545,51	—557,3	—26,4
U^{3+}	—514,6	—520,5	—125
U^{4+}	—613,8	—579,1	—326
UO^+	—1035,1	—994,1	50
Zn^{2+}	—152,42	—141,210	—106,48

* Абсолютная энтропия $H + S^0_{298} = -14{,}2$ Дж/(г · ион · К).

2.14. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

2.14.1. Степень диссоциации

Обозначения: α — степень диссоциации, отношение числа распавшихся молекул электролита к общему числу его растворенных молекул; C — концентрация; t — температура, °С.

Электролит	Условия определения: C	Условия определения: t	α
Кислоты			
HBr	0,5 н.	25	0,899
HCl	1 н.	18	0,784
	0,5 н.	25	0,876
HF	1 н.	18	0,070
HI	0,5 н.	25	0,901
H_3BO_3	0,1 M	18	0,000 1
HCN	0,1 M	18	0,000 1
H_2CO_3	0,1 M	18	0,001 7
$HClO_3$	0,5 н.	25	0,880
HNO_3	1 н.	18	0,820
H_3PO_4	0,5 н.	25	0,170
H_2S	0,1 M	18	0,000 7
H_2SO_4	1 н.	18	0,510
CH_3COOH	1 н.	18	0,004
$C_2O_4H_2$	0,1 M	18	0,500
$C_4H_4O_6H_2$	0,1 M	18	0,082
Основания			
$Ba(OH)_2$	1 н.	18	0,69
	н./64	25	0,92
$Ca(OH)_2$	н./64	25	0,90
KOH	1 н.	18	0,77
LiOH	1 н.	18	0,63
NH_4OH	1 н.	18	0,004
NaOH	1 н.	18	0,73
$Sr(OH)_2$	н./64	25	0,93
Соли			
типа A^+B^- (KCl)	0,1 н.	...	0,85
	0,01 н.	...	0,93
	0,001 н.	...	0,98
$A^{2+}(B^-)_2(BaCl_2)$ или	0,1 н.	...	0,75
$(A^+)_2B^{2-}(K_2SO_4)$	0,01 н.	...	0,88
	0,001 н.	...	0,95
$A^{2+}B^{2-}$	0,1 н.	...	0,43
$(MgSO_4)$	0,01 н.	...	0,56
	0,001 н.	...	0,87

2.14.2. Константы ионизации кислот и оснований

В таблице приведены термодинамические константы ионизации кислот K_a и оснований K_b при 25° С:

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \cdot \frac{f_{H^+} \cdot f_{A^-}}{f_{HA}};$$

$$K_b = \frac{a_{M^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{MOH}} = \frac{[M^+][OH^-]}{[MOH]} \cdot \frac{f_{M^+} \cdot f_{OH^-}}{f_{MOH}},$$

где a_{H^+}, a_{A^-} и т. д. — активности ионов и молекул; $[H^+]$, $[A^-]$ и т. д. — концентрации ионов и молекул; f_{H^+}, f_{A^-}, f_{M^+} и т. д. — коэффициенты активности ионов и молекул.

Название	Формула	K	pK
Кислоты			
Азотистая	HNO_2	$5{,}1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Бензойная	C_6H_5COOH	$2{,}0 \cdot 10^{-5}$	4,70
Борная (K_1)	H_3BO_3	$5{,}8 \cdot 10^{-10}$	9,24
Борная (тетра) (K_1)	$H_2B_4O_7$	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	3,74
(K_2)		$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	4,82

Продолжение

Название	Формула	K	pK
Винная (K_1)	$(CHOH)_2(COOH)_2$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	2,52
(K_2)		$6,9 \cdot 10^{-5}$	4,16
Гидрохинон	$C_6H_4(OH)_2(1,4)$	$4,5 \cdot 10^{-11}$	10,35
м-Крезол (*м*-метилфенол)	$CH_3C_6H_4OH$	$9,8 \cdot 10^{-11}$	10,01
о-Крезол (*о*-метилфенол)		$6,3 \cdot 10^{-11}$	10,20
п-Крезол (*п*-метилфенол)		$6,7 \cdot 10^{-11}$	10,17
Лимонная (K_1)	$C_3H_4(OH)(COOH)_3$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,94
(K_2)		$7,3 \cdot 10^{-5}$	4,14
(K_3)		$1,5 \cdot 10^{-6}$	5,82
Малеиновая (K_1)	$CHCOOH{=}CHCOOH$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
Молочная	$CH_3CHOHCOOH$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	3,86
Муравьиная	$HCOOH$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	3,77
Мышьяковая (K_1)	H_3AsO_4	$6,0 \cdot 10^{-3}$	2,22
(K_2)		$1,1 \cdot 10^{-7}$	6,98
(K_3)		$4,0 \cdot 10^{-12}$	11,40
Мышьяковистая	$HAsO_2$	$8,3 \cdot 10^{-10}$	9,08
8-Оксихинолин	C_9H_7ON	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,90
Пероксид водорода	H_2O_2	$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,70
Пикриновая	$C_6H_2(OH)(NO_2)_3$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
Пирокатехин (K_1)	$C_6H_4(OH)_2$ (1,2)	$2,0 \cdot 10^{-14}$	13,70
(K_2)		$6,3 \cdot 10^{-15}$	14,20
Резорцин	$C_6H_4(OH)_2$ (1,3)	$1,6 \cdot 10^{-10}$	9,81
Роданистоводородная	$HCNS$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	0,85
Салициловая	$C_6H_4(OH)COOH$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	2,97
Серная (K_2)	H_2SO_4	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,94
Сернистая (K_1)	H_2SO_3	$1,3 \cdot 10^{-2}$	1,90
(K_2)		$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,20
Сероводородная (K_1)	H_2S	$8,9 \cdot 10^{-8}$	7,05
(K_2)		$1,3 \cdot 10^{-13}$	12,90
Синильная (циановодородная)	HCN	$4,9 \cdot 10^{-10}$	9,31
Сульфосалициловая (K_1)	$C_6H_3(OH)(COOH)SO_3H$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,86
(K_2)		$1,8 \cdot 10^{-12}$	11,74
Тиосерная (K_1)	$H_2S_2O_3$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	0,60
(K_2)		$1,9 \cdot 10^{-2}$	1,72
Уксусная	CH_3COOH	$1,7 \cdot 10^{-5}$	4,76
Фенол	C_6H_5OH	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,90
Фосфористая (K_1)	H_3PO_3	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,80
(K_2)		$2,0 \cdot 10^{-7}$	6,70
Фосфорная (орто) (K_1)	H_3PO_4	$7,6 \cdot 10^{-3}$	2,12
(K_2)		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
(K_3)		$4,4 \cdot 10^{-13}$	12,30
Фосфорная (пиро) (K_1)	$H_4P_2O_7$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	1,52
(K_2)		$4,4 \cdot 10^{-3}$	2,36
(K_3)		$2,5 \cdot 10^{-7}$	6,60
(K_4)		$5,6 \cdot 10^{-10}$	9,25
Фосфорноватистая	H_3PO_2	$7,9 \cdot 10^{-2}$	1,10
Фосфорноватая (K_1)	$H_4P_2O_6$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	2,20
(K_2)		$1,6 \cdot 10^{-3}$	2,81
(K_3)		$5,4 \cdot 10^{-8}$	7,27
(K_4)		$9,3 \cdot 10^{-11}$	10,03
м-Фталевая (K_1)	$C_6H_4(COOH)_2$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
(K_2)		$2,2 \cdot 10^{-5}$	4,66

Продолжение

Название	Формула	K	рK
о-Фталевая (K_1)	$C_6H_4(COOH)_2$	$7,9 \cdot 10^{-4}$	3,10
(K_2)		$4,0 \cdot 10^{-6}$	5,40
Фтороводородная	HF	$6,8 \cdot 10^{-4}$	3,17
Хлорноватистая	$HClO$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,53
Хромовая (K_1)	H_2CrO_4	$1,8 \cdot 10^{-1}$	0,74
(K_2)	$2HCrO_4^- \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,50
Щавелевая (K_1)	$H_2C_2O_4$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
(K_2)		$5,1 \cdot 10^{-5}$	4,29
Этилендиаминтетрауксусная (K_1)	$C_2H_4N_2(CH_2COOH)_4$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	1,99
(K_2)		$2,1 \cdot 10^{-3}$	2,67
(K_3)		$6,9 \cdot 10^{-7}$	6,16
(K_4)		$5,5 \cdot 10^{-11}$	10,26
Яблочная (K_1)	$HOOCCHOHCH_2COOH$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	3,46
(K_2)		$8,9 \cdot 10^{-6}$	5,05
Янтарная (K_1)	$C_2H_4(COOH)_2$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	4,19
(K_2)		$3,3 \cdot 10^{-6}$	5,48
Основания			
Алюминия гидроксид (K_3)	$Al(OH)_3$	$1,38 \cdot 10^{-9}$	8,86
Аммиака раствор			
истинная константа	NH_4OH	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
кажущаяся константа		$1,79 \cdot 10^{-5}$	4,75
Бария гидроксид	$Ba(OH)_2$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Железа (II) гидроксид (K_2)	$Fe(OH)_2$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
Железа (III) гидроксид (K_2)	$Fe(OH)_3$	$1,82 \cdot 10^{-11}$	10,74
(K_3)		$1,35 \cdot 10^{-12}$	11,87
Кадмия гидроксид (K_2)	$Cd(OH)_2$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
Кальция гидроксид (K_2)	$Ca(OH)_2$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	1,37
Кобальта (II) гидроксид (K_2)	$Co(OH)_2$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,4
Лантана гидроксид (K_3)	$La(OH)_3$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,30
Лития гидроксид	$LiOH$	$6,75 \cdot 10^{-1}$	0,17
Магния гидроксид (K_2)	$Mg(OH)_2$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,60
Марганца гидроксид (K_2)	$Mn(OH)_2$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,30
Меди (II) гидроксид (K_2)	$Cu(OH)_2$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	6,47
Натрия гидроксид	$NaOH$	5,9	—0,77
Никеля гидроксид (K_2)	$Ni(OH)_2$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,6
Ртути (II) гидроксид (K_1)	$Hg(OH)_2$	$4,0 \cdot 10^{-12}$	11,40
(K_2)		$5,0 \cdot 10^{-11}$	10,30
Свинца (II) гидроксид (K_1)	$Pb(OH)_2$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	3,02
Серебра гидроксид	$AgOH$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	3,96
Стронция гидроксид (K_2)	$Sr(OH)_2$	$1,50 \cdot 10^{-1}$	0,82
Хрома (III) гидроксид (K_3)	$Cr(OH)_3$	$1,02 \cdot 10^{-10}$	9,99
Цинка гидроксид (K_2)	$Zn(OH)_2$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,4
Анилин	$C_6H_5NH_2$	$4,2 \cdot 10^{-10}$	9,38
Гидразин	$N_2H_4H_2O$	$9,8 \cdot 10^{-7}$	6,01
Гидроксиламин	NH_2OH	$9,6 \cdot 10^{-9}$	8,02
Метиламин	CH_3NH_2	$4,8 \cdot 10^{-4}$	3,32
Мочевина	$CO(NH_2)_2$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	13,82
8-Оксихинолин	C_9H_7ON	$1,0 \cdot 10^{-9}$	8,99
Пиридин	C_5H_5N	$1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82
Хинолин	C_9H_7N	$6,3 \cdot 10^{-10}$	9,20
Этиламин	$C_2H_5NH_2$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	3,33

2.14.3. Константы нестойкости комплексных ионов

Для процесса $MA_n \rightleftarrows M + nA$ константа равновесия $K = \frac{[M][A]^n}{[MA_n]}$ носит название константы нестойкости, значения ее для некоторых комплексов при температуре 20—30°С приведены в таблице.

Обозначения: $Edta^{4-}$ — этилендиаминтетраацетат-ион $C_2H_4N_2(CH_3COO)_4^{4-}$; Ox^{2-} — оксалат-ион $C_2O_4^{2-}$; Sal^{2-} — салицилат-ион $C_6H_4(COO)_2^{2-}$; $Tart^{2-}$ — тартрат-ион $(CHOH)_2(COO)_2^{2-}$; μ — ионная сила раствора, моль/кг.

Уравнение диссоциации комплекса	K	pK	μ
Аммиачные комплексы			
$AgNH_3^+ \rightleftarrows Ag^+ + NH_3$	$4{,}79 \cdot 10^{-4}$	3,32	0
$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftarrows AgNH_3^+ + NH_3$	$1{,}20 \cdot 10^{-4}$	3,92	0
$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$	$5{,}89 \cdot 10^{-8}$	7,23	0
$CaNH_3^{2+} \rightleftarrows Ca^{2+} + NH_3$	$6{,}00 \cdot 10^{0}$	—0,20	2,0
$CdNH_3^{2+} \rightleftarrows Cd^{2+} + NH_3$	$3{,}09 \cdot 10^{-3}$	2,51	0
$Cd(NH_3)_2^{2+} \rightleftarrows Cd(NH_3)^{2+} + NH_3$	$1{,}10 \cdot 10^{-2}$	1,96	0
$Cd(NH_3)_3^{2+} \rightleftarrows Cd(NH_3)_2^{2+} + NH_3$	$5{,}01 \cdot 10^{-2}$	1,30	0
$Cd(NH_3)_4^{2+} \rightleftarrows Cd(NH_3)_3^{2+} + NH_3$	$1{,}62 \cdot 10^{-1}$	0,79	0
$Cd(NH_3)_4^{2+} \rightleftarrows Cd^{2+} + 4NH_3$	$2{,}75 \cdot 10^{-7}$	6,56	0
$CoNH_3^{2+} \rightleftarrows Co^{2+} + NH_3$	$1{,}02 \cdot 10^{-2}$	1,99	0
$Co(NH_3)_2^{2+} \rightleftarrows CoNH_3^{2+} + NH_3$	$3{,}09 \cdot 10^{-2}$	1,51	0
$Co(NH_3)_3^{2+} \rightleftarrows Co(NH_3)_2^{2+} + NH_3$	$1{,}17 \cdot 10^{-1}$	0,93	0
$Co(NH_3)_4^{2+} \rightleftarrows Co(NH_3)_3^{2+} + NH_3$	$2{,}29 \cdot 10^{-1}$	0,64	0
$Co(NH_3)_5^{2+} \rightleftarrows Co(NH_3)_4^{2+} + NH_3$	$8{,}71 \cdot 10^{-1}$	0,06	0
$Co(NH_3)_6^{2+} \rightleftarrows Co(NH_3)_5^{2+} + NH_3$	$5{,}5 \cdot 10^{0}$	—0,74	0
$Co(NH_3)_6^{2+} \rightleftarrows Co^{2+} + 6NH_3$	$4{,}07 \cdot 10^{-5}$	4,39	0
$CuNH_3^{2+} \rightleftarrows Cu^{2+} + NH_3$	$1{,}02 \cdot 10^{-4}$	3,99	0
$Cu(NH_3)_2^{2+} \rightleftarrows CuNH_3^{2+} + NH_3$	$4{,}57 \cdot 10^{-4}$	3,34	0
$Cu(NH_3)_3^{2+} \rightleftarrows Cu(NH_3)_2^{2+} + NH_3$	$1{,}86 \cdot 10^{-3}$	2,73	0
$Cu(NH_3)_4^{2+} \rightleftarrows Cu(NH_3)_3^{2+} + NH_3$	$1{,}07 \cdot 10^{-2}$	1,97	0
$Cu(NH_3)_4^{2+} \rightleftarrows Cu^{2+} + 4NH_3$	$9{,}33 \cdot 10^{-13}$	12,03	0
$MgNH_3^{2+} \rightleftarrows Mg^{2+} + NH_3$	$5{,}89 \cdot 10^{-1}$	0,23	2,0
$Mg(NH_3)_2^{2+} \rightleftarrows MgNH_3^{2+} + NH_3$	$1{,}41 \cdot 10^{0}$	—0,15	...
$NiNH_3^{2+} \rightleftarrows Ni^{2+} + NH_3$	$2{,}14 \cdot 10^{-3}$	2,67	0
$Ni(NH_3)_2^{2+} \rightleftarrows NiNH_3^{2+} + NH_3$	$7{,}59 \cdot 10^{-3}$	2,12	0
$Ni(NH_3)_3^{2+} \rightleftarrows Ni(NH_3)_2^{2+} + NH_3$	$2{,}45 \cdot 10^{-2}$	1,61	0

Продолжение

Уравнение диссоциации комплекса	K	pK	μ
$Ni(NH_3)_4^{2+} \rightleftarrows Ni(NH_3)_3^{2+} + NH_3$	$8{,}51 \cdot 10^{-2}$	1,07	0
$Ni(NH_3)_5^{2+} \rightleftarrows Ni(NH_3)_4^{2+} + NH_3$	$2{,}34 \cdot 10^{-1}$	0,63	0
$Ni(NH_3)_6^{2+} \rightleftarrows Ni(NH_3)_5^{2+} + NH_3$	$1{,}23 \cdot 10^{0}$	—0,09	0
$Ni(NH_3)_6^{2+} \rightleftarrows Ni^{2+} + 6NH_3$	$9{,}77 \cdot 10^{-9}$	8,01	0
$ZnNH_3^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + NH_3$	$6{,}61 \cdot 10^{-3}$	2,18	0
$Zn(NH_3)_2^{2+} \rightleftarrows ZnNH_3^{2+} + NH_3$	$5{,}62 \cdot 10^{-3}$	2,25	0
$Zn(NH_3)_3^{2+} \rightleftarrows Zn(NH_3)_2^{2+} + NH_3$	$4{,}90 \cdot 10^{-3}$	2,31	0
$Zn(NH_3)_4^{2+} \rightleftarrows Zn(NH_3)_3^{2+} + NH_3$	$1{,}10 \cdot 10^{-2}$	1,96	0
$Zn(NH_3)_4^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + 4NH_3$	$2{,}00 \cdot 10^{-9}$	8,70	0
Галогенидные комплексы			
$AlF^{2+} \rightleftarrows Al^{3+} + F^-$	$7{,}41 \cdot 10^{-7}$	6,13	0,53
$AlF_2^+ \rightleftarrows AlF^{2+} + F^-$	$9{,}55 \cdot 10^{-6}$	5,02	0,53
$AlF_3 \rightleftarrows AlF_2^+ + F^-$	$1{,}41 \cdot 10^{-4}$	3,85	0,53
$AlF_4^- \rightleftarrows AlF_3 + F^-$	$1{,}82 \cdot 10^{-3}$	2,74	0,53
$AlF_5^{2-} \rightleftarrows AlF_4^- + F^-$	$2{,}40 \cdot 10^{-2}$	1,62	0,53
$AlF_6^{3-} \rightleftarrows AlF_5^{2-} + F^-$	$3{,}39 \cdot 10^{-1}$	0,47	0,53
$AlF_6^{3-} \rightleftarrows Al^{3+} + 6F^-$	$1{,}45 \cdot 10^{-20}$	19,84	0,53
$CdCl^+ \rightleftarrows Cd^{2+} + Cl^-$	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	2,00	0
$CdCl_2 \rightleftarrows CdCl^+ + Cl^-$	$2{,}0 \cdot 10^{-1}$	0,70	0
$CdCl_3^- \rightleftarrows CdCl_2 + Cl^-$	$3{,}89 \cdot 10^{0}$	—0,59	0
$CuCl^+ \rightleftarrows Cu^{2+} + Cl^-$	$8{,}32 \cdot 10^{-1}$	0,08	0
$FeCl^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + Cl^-$	$3{,}31 \cdot 10^{-2}$	1,48	0
$FeCl_2^+ \rightleftarrows FeCl^{2+} + Cl^-$	$2{,}24 \cdot 10^{-1}$	0,65	0
$FeCl_3 \rightleftarrows FeCl_2^+ + Cl^-$	$10 \cdot 10^{0}$	—1,00	0
$FeF^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + F^-$	$6{,}76 \cdot 10^{-6}$	5,17	0
$FeF_2^+ \rightleftarrows FeF^{2+} + F^-$	$1{,}20 \cdot 10^{-4}$	3,92	0
$FeF_3 \rightleftarrows FeF_2^+ + F^-$	$1{,}23 \cdot 10^{-3}$	2,91	0
$HgCl^+ \rightleftarrows Hg^{2+} + Cl^-$	$1{,}82 \cdot 10^{-7}$	6,74	0
$HgCl_2 \rightleftarrows HgCl^+ + Cl^-$	$3{,}31 \cdot 10^{-7}$	6,48	0
$HgCl_3^- \rightleftarrows HgCl_2 + Cl^-$	$1{,}12 \cdot 10^{-1}$	0,95	0
$HgCl_4^{2-} \rightleftarrows HgCl_3^- + Cl^-$	$8{,}91 \cdot 10^{-2}$	1,05	0
$HgCl_4^{2-} \rightleftarrows Hg^{2+} + 4Cl^-$	$6{,}03 \cdot 10^{-16}$	15,22	0

Продолжение

Уравнение диссоциации комплекса	K	pK	μ
Гидроксокомплексы			
$AgOH \rightleftarrows Ag^+ + OH^-$	$5{,}00 \cdot 10^{-3}$	2,30	0
$Al_2(OH)_2^{4+} \rightleftarrows 2Al^{3+} + 2OH^-$	$1{,}86 \cdot 10^{-22}$	21,73	0
$AlOH^{2+} \rightleftarrows Al^{3+} + OH^-$	$1{,}00 \cdot 10^{-9}$	9,00	0
$BaOH^+ \rightleftarrows Ba^{2+} + OH^-$	$2{,}29 \cdot 10^{-1}$	0,64	0
$BeOH^+ \rightleftarrows Be^{2+} + OH^-$	$3{,}31 \cdot 10^{-8}$	7,48	0
$BiOH^{2+} \rightleftarrows Bi^{3+} + OH^-$	$3{,}93 \cdot 10^{-13}$	12,40	3,0
$CaOH^+ \rightleftarrows Ca^{2+} + OH^-$	$5{,}01 \cdot 10^{-2}$	1,30	0
$CdOH^+ \rightleftarrows Cd^{2+} + OH^-$	$3{,}98 \cdot 10^{-3}$	2,40	0
$CoOH^+ \rightleftarrows Co^{2+} + OH^-$	$3{,}98 \cdot 10^{-5}$	4,40	0
$Cr(OH)_2^+ \rightleftarrows CrOH^{2+} + OH^-$	$7{,}94 \cdot 10^{-11}$	10,10	0
$CrOH^{2+} \rightleftarrows Cr^{3+} + OH^-$	$1{,}59 \cdot 10^{-8}$	7,80	0
$CuOH^+ \rightleftarrows Cu^{2+} + OH^-$	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	6,00	0
$FeOH^+ \rightleftarrows Fe^{2+} + OH^-$	$2{,}00 \cdot 10^{-6}$	5,70	0
$Fe(OH)_2^+ \rightleftarrows FeOH^{2+} + OH^-$	$1{,}82 \cdot 10^{-11}$	10,74	0
$FeOH^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + OH^-$	$1{,}48 \cdot 10^{-12}$	11,83	0
$HgOH^+ \rightleftarrows Hg^{2+} + OH^-$	$5{,}00 \cdot 10^{-11}$	10,30	0,5
$MgOH^+ \rightleftarrows Mg^{2+} + OH^-$	$2{,}63 \cdot 10^{-3}$	2,58	0
$MnOH^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + OH^-$	$5{,}01 \cdot 10^{-4}$	3,30	0
$NaOH \rightleftarrows Na^+ + OH^-$	$3{,}0 \cdot 10^{0}$	−0,48	0
$NiOH^+ \rightleftarrows Ni^{2+} + OH^-$	$8{,}71 \cdot 10^{-6}$	5,06	0
$PbOH^+ \rightleftarrows Pb^{2+} + OH^-$	$6{,}03 \cdot 10^{-7}$	6,22	0
$SnOH^+ \rightleftarrows Sn^{2+} + OH^-$	$1{,}17 \cdot 10^{-12}$	11,93	0
$SrOH^+ \rightleftarrows Sr^{2+} + OH^-$	$1{,}10 \cdot 10^{-1}$	0,96	0
$ZnOH^+ \rightleftarrows Zn^{2+} + OH^-$	$2{,}00 \cdot 10^{-6}$	5,70	0
$Zn(OH)_4^{2-} \rightleftarrows Zn^{2+} + 4OH^-$	$7{,}08 \cdot 10^{-16}$	15,15	0
Сульфатные комплексы			
$AgSO_4^- \rightleftarrows Ag^+ + SO_4^{2-}$	$0{,}59 \cdot 10^{0}$	0,23	3,0
$CaSO_4 \rightleftarrows Ca^{2+} + SO_4^{2-}$	$4{,}9 \cdot 10^{-3}$	2,31	0
$CdSO_4 \rightleftarrows Cd^{2+} + SO_4^{2-}$	$0{,}14 \cdot 10^{0}$	0,85	3,0
$CoSO_4 \rightleftarrows Co^{2+} + SO_4^{2-}$	$3{,}4 \cdot 10^{-3}$	2,47	0
$CuSO_4 \rightleftarrows Cu^{2+} + SO_4^{2-}$	$4{,}5 \cdot 10^{-3}$	2,35	0
$FeSO_4 \rightleftarrows Fe^{2+} + SO_4^{2-}$	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	2,30	0
$FeSO_4^+ \rightleftarrows Fe^{3+} + SO_4^{2-}$	$9{,}3 \cdot 10^{-3}$	2,03	1,0

Продолжение

Уравнение диссоциации комплекса	K	pK	μ
$Fe(SO_4)_2^- \rightleftarrows FeSO_4^+ + SO_4^{2-}$	$0{,}11 \cdot 10^{0}$	0,95	1,0
$Fe(SO_4)_2^- \rightleftarrows Fe^{3+} + 2SO_4^{2-}$	$1{,}05 \cdot 10^{-3}$	2,98	1,0
$HgSO_4 \rightleftarrows Hg^{2+} + SO_4^{2-}$	$4{,}6 \cdot 10^{-2}$	1,34	0,5
$KSO_4^- \rightleftarrows K^+ + SO_4^{2-}$	$0{,}11 \cdot 10^{0}$	0,96	0
$MgSO_4 \rightleftarrows Mg^{2+} + SO_4^{2-}$	$4{,}4 \cdot 10^{-3}$	2,35	0
$NaSO_4^- \rightleftarrows Na^+ + SO_4^{2-}$	$0{,}19 \cdot 10^{0}$	0,72	0
$NiSO_4 \rightleftarrows Ni^{2+} + SO_4^{2-}$	$4{,}0 \cdot 10^{-3}$	2,40	0
Фосфатные комплексы			
$CaHPO_4 \rightleftarrows Ca^{2+} + HPO_4^{2-}$	$4{,}0 \cdot 10^{-3}$	2,40	0
$FeHPO_4 \rightleftarrows Fe^{2+} + HPO_4^{2-}$	$4{,}44 \cdot 10^{-10}$	9,35	0,66
$MgHPO_4 \rightleftarrows Mg^{2+} + HPO_4^{2-}$	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$	2,50	0
Комплексы с этилендиаминтетрауксусной кислотой			
$AgHEdta^{2-} \rightleftarrows Ag^+ + HEdta^{3-}$	$8{,}51 \cdot 10^{-4}$	3,07	0,1
$AgEdta^{3-} \rightleftarrows Ag^+ + Edta^{4-}$	$4{,}79 \cdot 10^{-8}$	7,32	0,1
$AlEdta^- \rightleftarrows Al^{3+} + Edta^{4-}$	$7{,}4 \cdot 10^{-17}$	16,13	0,1
$BaHEdta^- \rightleftarrows Ba^{2+} + HEdta^{3-}$	$8{,}51 \cdot 10^{-3}$	2,07	0,1
$BaEdta^{2-} \rightleftarrows Ba^{2+} + Edta^{4-}$	$1{,}66 \cdot 10^{-8}$	7,78	0,1
$CaHEdta^- \rightleftarrows Ca^{2+} + HEdta^{3-}$	$3{,}09 \cdot 10^{-4}$	3,51	0,1
$CaEdta^{2-} \rightleftarrows Ca^{2+} + Edta^{4-}$	$2{,}69 \cdot 10^{-11}$	10,57	0,1
$CdHEdta^- \rightleftarrows Cd^{2+} + HEdta^{3-}$	$7{,}94 \cdot 10^{-10}$	9,10	0,1
$CdEdta^{2-} \rightleftarrows Cd^{2+} + Edta^{4-}$	$2{,}57 \cdot 10^{-17}$	16,59	0,1
$CoHEdta^- \rightleftarrows Co^{2+} + HEdta^{3-}$	$7{,}08 \cdot 10^{-10}$	9,15	0,1
$CoEdta^{2-} \rightleftarrows Co^{2+} + Edta^{4-}$	$6{,}17 \cdot 10^{-17}$	16,21	0,1
$CuHEdta^- \rightleftarrows Cu^{2+} + HEdta^{3-}$	$2{,}88 \cdot 10^{-12}$	11,54	0,1
$CuEdta^{2-} \rightleftarrows Cu^{2+} + Edta^{4-}$	$1{,}58 \cdot 10^{-19}$	18,80	0,1
$FeHEdta^- \rightleftarrows Fe^{2+} + HEdta^{3-}$	$1{,}38 \cdot 10^{-7}$	6,86	0,1
$FeEdta^{2-} \rightleftarrows Fe^{2+} + Edta^{4-}$	$4{,}68 \cdot 10^{-15}$	14,33	0,1
$FeHEdta \rightleftarrows Fe^{3+} + HEdta^{3-}$	$6{,}31 \cdot 10^{-17}$	16,20	0,1
$FeEdta^- \rightleftarrows Fe^{3+} + Edta^{4-}$	$7{,}94 \cdot 10^{-24}$	23,10	0,1
$HgHEdta^- \rightleftarrows Hg^{2+} + HEdta^{3-}$	$2{,}51 \cdot 10^{-15}$	14,60	0,1
$HgEdta^{2-} \rightleftarrows Hg^{2+} + Edta^{4-}$	$1{,}58 \cdot 10^{-22}$	21,80	0,1
$MgHEdta^- \rightleftarrows Mg^{2+} + HEdta^{3-}$	$5{,}25 \cdot 10^{-3}$	2,28	0,1
$MgEdta^{2-} \rightleftarrows Mg^{2+} + Edta^{4-}$	$2{,}04 \cdot 10^{-9}$	8,69	0,1
$MnHEdta^- \rightleftarrows Mn^{2+} + HEdta^{3-}$	$1{,}26 \cdot 10^{-7}$	6,90	0,1
$MnEdta^{2-} \rightleftarrows Mn^{2+} + Edta^{4-}$	$9{,}12 \cdot 10^{-15}$	14,90	0,1
$NiHEdta^- \rightleftarrows Ni^{2+} + HEdta^{3-}$	$2{,}75 \cdot 10^{-12}$	11,56	0,1
$NiEdta^{2-} \rightleftarrows Ni^{2+} + Edta^{4-}$	$2{,}40 \cdot 10^{-19}$	18,62	0,1
$PbHEdta^- \rightleftarrows Pb^{2+} + HEdta^{3-}$	$2{,}45 \cdot 10^{-11}$	10,61	0,1

Продолжение

Уравнение диссоциации комплекса	K	pK	μ
$PbEdta^{2-} \rightleftarrows Pb^{2+} + Edta^{4-}$	$9,12 \cdot 10^{-19}$	18,04	0,1
$SrHEdta^{-} \rightleftarrows Sr^{2+} + HEdta^{3-}$	$5,01 \cdot 10^{-3}$	2,30	0,1
$SrEdta^{2-} \rightleftarrows Sr^{2+} + Edta^{4-}$	$2,30 \cdot 10^{-9}$	8,64	0,1
$ZnEdta^{2-} \rightleftarrows Zn^{2+} + Edta^{4-}$	$3,16 \cdot 10^{-17}$	16,50	0,1
Комплексы с некоторыми другими органическими лигандами			
$AgAc \rightleftarrows Ag^{+} + Ac^{-}$	$0,18 \cdot 10^{0}$	0,73	0
$Al(Ox)_2^{-} \rightleftarrows Al^{3+} + 2Ox^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$	13,00	0
$Al(Ox)_3^{3-} \rightleftarrows Al(Ox)_2^{-} + Ox^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,30	0
$BaAc^{+} \rightleftarrows Ba^{2+} + Ac^{-}$	$0,41 \cdot 10^{0}$	0,39	0,2
$CaAc^{+} \rightleftarrows Ca^{2+} + Ac^{-}$	$0,29 \cdot 10^{0}$	0,53	0,2
$CaHSal^{+} \rightleftarrows Ca^{2+} + HSal^{-}$	$4,37 \cdot 10^{-1}$	0,36	0
$CaOx \rightleftarrows Ca^{2+} + Ox^{2-}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	3,0	0
$CaTart \rightleftarrows Ca^{2+} + Tart^{2-}$	$1,58 \cdot 10^{-3}$	2,80	0
$CdOx \rightleftarrows Cd^{2+} + Ox^{2-}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	4,00	0
$Cd(Ox)_2^{2-} \rightleftarrows CdOx + Ox^{2-}$	$1,70 \cdot 10^{-2}$	1,77	0
$CoOx \rightleftarrows Co^{2+} + Ox^{2-}$	$2,00 \cdot 10^{-5}$	4,70	0
$Co(Ox)_2^{2-} \rightleftarrows CoOx + Ox^{2-}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	2,00	0
$Co(Ox)_3^{4-} \rightleftarrows Co(Ox)_2^{2-} + Ox^{2-}$	$5,50 \cdot 10^{-2}$	1,26	0
$CuOx \rightleftarrows Cu^{2+} + Ox^{2-}$	$6,92 \cdot 10^{-7}$	6,16	0
$Cu(Ox)_2^{2-} \rightleftarrows CuOx + Ox^{2-}$	$1,32 \cdot 10^{-2}$	1,88	0
$FeOx^{+} \rightleftarrows Fe^{3+} + Ox^{2-}$	$4,00 \cdot 10^{-10}$	9,40	0
$Fe(Ox)_2^{-} \rightleftarrows FeOx^{+} + Ox^{2-}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	6,80	0
$Fe(Ox)_3^{3-} \rightleftarrows Fe(Ox)_2^{-} + Ox^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	4,00	0
$Fe(Ox)_3^{3-} \rightleftarrows Fe^{3+} + 3Ox^{2-}$	$6,3 \cdot 10^{-21}$	20,20	0
$FeSal^{+} \rightleftarrows Fe^{3+} + Sal^{2-}$	$1,51 \cdot 10^{-16}$	15,82	0
$Fe(Sal)_2^{-} \rightleftarrows FeSal^{+} + Sal^{2-}$	$2,14 \cdot 10^{-12}$	11,67	0
$Fe(Sal)_3^{2-} \rightleftarrows Fe(Sal)_2^{-} + Sal^{2-}$	$1,51 \cdot 10^{-8}$	7,82	0
$MgAc^{+} \rightleftarrows Mg^{2+} + Ac^{-}$	$0,16 \cdot 10^{0}$	0,78	0
$MgOx \rightleftarrows Mg^{2+} + Ox^{2-}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	3,43	0
$MgTart \rightleftarrows Mg^{2+} + Tart^{2-}$	$4,37 \cdot 10^{-2}$	1,36	0,2
$MnOx \rightleftarrows Mn^{2+} + Ox^{2-}$	$1,51 \cdot 10^{-4}$	3,82	0
$Mn(Ox)_2^{2-} \rightleftarrows MnOx + Ox^{2-}$	$3,72 \cdot 10^{-2}$	1,43	0
$NiOx \rightleftarrows Ni^{2+} + Ox^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	5,30	0
$Ni(Ox)_2^{2-} \rightleftarrows NiOx + Ox^{2-}$	$4,57 \cdot 10^{-3}$	2,34	0
$SrAc^{+} \rightleftarrows Sr^{2+} + Ac^{-}$	$0,36 \cdot 10^{0}$	0,44	0
$SrTart \rightleftarrows Sr^{2+} + Tart^{2-}$	$2,24 \cdot 10^{-2}$	1,65	0,2
$ZnOx \rightleftarrows Zn^{2+} + Ox^{2-}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	5,00	0
$Zn(Ox)_2^{2-} \rightleftarrows ZnOx + Ox^{2-}$	$4,37 \cdot 10^{-3}$	2,36	0

2.14.4. Активность ионов растворенных веществ

Активность (a) — эффективная концентрация ионов, зависящая от ионной силы (μ) раствора:

$$a_K = \gamma_+ (K); \quad a_A = \gamma_-(A);$$

$$\mu = \frac{1}{2}(C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \cdots + C_n Z_n^2); \quad \gamma_\pm = \sqrt[\nu_+ + \nu_-]{\gamma_+^{\nu_+} + \gamma_-^{\nu_-}},$$

2.14.4.1. Коэффициенты активности различных ионов

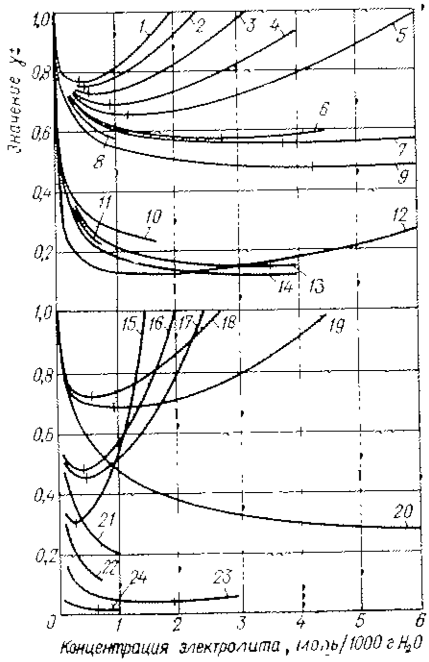
Ионы	Значение a 0,0005
Ионы неорганических соединений	
H^+	0,975
Li^+	0,975
Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Ag^+, Tl^+	0,975
K^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, NO_3^-	0,975
OH^-, F^-, CNS^-, CNO^-, HS^-, ClO_3^-, ClO_4^-, BrO_3^-, IO_4^-, MnO_4^-	0,975
Na^+, $CdCl^+$, ClO_2^-, IO_3^-, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, HSO_3^-, $H_2AsO_3^-$	0,975
Hg_2^{2+}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, SeO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, HPO_4^{2-}	0,903
Pb^{2+}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, MoO_4^{2-}	0,903
Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ra^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, S^{2-}, $S_2O_4^{2-}$, WO_4^{2-}	0,903
Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}	0,905
Mg^{2+}, Be^{2+}	0,906
PO_4^{3-}, $[Fe(CN)_6]^{3-}$	0,796
Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, In^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}	0,802
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	0,668
Th^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Sn^{4+}	0,678
Ионы органических соединений	
$HCOO^-$, $H_2C_6H_5O_7^-$, $CH_3NH_3^+$, $(CH_3)_2NH_2^+$	0,975
$^-OOCH_2NH_3^+$, $(CH_3)_3NH^+$, $C_2H_5NH_3^+$	0,975
CH_3COO^-, $(CH_3)_4N^+$, CH_2ClCOO^-, $NH_2CH_2COO^-$	0,975
$CHCl_2COO^-$, CCl_3COO^-, $(C_2H_5)_3NH^+$, $C_3H_7NH_3^+$	0,975
$C_6H_5COO^-$, $C_6H_4OHCOO^-$, $C_6H_4ClCOO^-$, $C_6H_5CH_2COO^-$, $CH_2{=}CHCH_2COO^-$, $(C_2H_5)_4N^+$, $(CH_3)_2C{=}CHCOO^-$, $(C_3H_7)_5NH_2^+$	0,975
$[OC_6H_2(NO_2)_3]^-$, $(C_3H_7)NH^+$	0,975
$(COO)_2^{2-}$, $HC_6H_5O_7^{2-}$	0,903
$H_2C(COO)_2^{2-}$, $(CH_2COO)_2^{2-}$, $(CHOHCOO)_2^{2-}$	0,903
$C_6H_4(COO)_2^{2-}$, $H_2C(CH_2COO)_2^{2-}$, $CH_2CH_2(COO)_2^{2-}$	0,905
$C_6H_5O_7^{3-}$	0,796

где γ_+ и γ_- — коэффициенты активности катионов и анионов; C_1, C_2, ..., C_n — концентрации ионов в воде, г · ион на 100 г воды; Z_1, Z_2, ..., Z_n — валентности ионов; $\gamma_{\pm}$ — средний ионный коэффициент активности электролита в растворе; V_+ и V_- — число катионов и анионов, образующихся при диссоциации электролита.

при ионной силе μ

0,001	0,002 5	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1
0,967	0,950	0,933	0,914	0,88	0,86	0,83
0,965	0,948	0,929	0,907	0,87	0,835	0,80
0,964	0,945	0,924	0,898	0,85	0,80	0,75
0,964	0,945	0,925	0,899	0,85	0,805	0,755
0,964	0,946	0,926	0,900	0,855	0,81	0,76
0,964	0,947	0,928	0,902	0,86	0,82	0,775
0,867	0,803	0,740	0,660	0,545	0,445	0,355
0,868	0,805	0,742	0,665	0,55	0,455	0,37
0,868	0,805	0,744	0,67	0,555	0,465	0,38
0,870	0,809	0,749	0,675	0,57	0,485	0,405
0,872	0,813	0,755	0,69	0,595	0,52	0,45
0,725	0,612	0,505	0,395	0,25	0,16	0,095
0,738	0,632	0,54	0,445	0,325	0,245	0,18
0,57	0,425	0,31	0,20	0,10	0,048	0,021
0,588	0,455	0,35	0,255	0,155	0,10	0,065
0,964	0,946	0,926	0,900	0,855	0,81	0,76
0,964	0,947	0,927	0,901	0,855	0,815	0,77
0,964	0,947	0,928	0,902	0,86	0,82	0,775
0,964	0,947	0,928	0,904	0,865	0,83	0,79
0,965	0,948	0,929	0,907	0,87	0,835	0,80
0,965	0,948	0,930	0,909	0,875	0,845	0,81
0,867	0,804	0,741	0,662	0,55	0,45	0,36
0,868	0,805	0,744	0,67	0,555	0,465	0,38
0,870	0,809	0,749	0,675	0,57	0,485	0,405
0,728	0,616	0,51	0,405	0,27	0,18	0,115

2.14.4.2. Коэффициенты активности электролитов



На рис. 2.35 приведены значения средних ионных коэффициентов активности некоторых электролитов при 25° С; риской на графиках отмечены концентрации электролитов с минимальными значениями $\gamma_\pm$.

В таблице приведены коэффициенты активности хлорида натрия при разных температурах. В скобках помещены приближенные значения $\gamma_\pm$.

Обозначения: m—моляльная концентрация раствора, моль/1000 г H_2O.

Рис. 2.35. Коэффициенты активности электролитов при 25 °С:
1 — HCl; *2* — LiCl; *3* — NaI; *4* — NaBr; *5* — NaCl; *6* — KCl; *7* — NH_4Cl; *8* — NaF; *9* — CsCl; *10* — Na_2CO_3; *11* — K_2SO_4; *12* — H_2SO_4; *13* — Na_2SO_4; *14* — $(NH_4)_2SO_4$; *15* — $AlCl_3$; *16* — $MgCl_2$; *17* — $CaCl_2$; *18* — KOH; *19* — NaOH; *20* — NaH_2PO_4; *21* — Na_2HPO_4; *22* — Na_3PO_4; *23* — $MgSO_4$; *24* — $Al_2(SO_4)_3$.

m	Температура, °С				
	0	10	20	30	40
0,1	0,781	0,781	0,779	0,777	0,774
0,2	0,731	0,734	0,733	0,731	0,728
0,5	0,671	0,677	0,679	0,679	(0,678)
1,0	0,637	0,649	0,654	0,657	0,657
1,5	0,626	0,642	0,652	0,658	(0,661)
2,0	0,630	0,652	0,665	0,674	(0,678)
2,5	0,641	0,667	0,684	0,695	(0,698)
3,0	0,660	0,691	0,711	0,724	(0,728)
3,5	0,687	0,721	0,744	0,756	0,761
4,0	0,717	0,751	0,783	0,797	(0,802)

m	Температура, °С					
	50	60	70	80	90	100
0,1	0,770	0,766	0,762	0,757	0,752	0,746
0,2	(0,725)	0,721	0,717	0,711	0,705	0,698
0,5	(0,675)	(0,671)	0,667	0,660	0,653	0,644
1,0	(0,656)	(0,654)	0,648	0,641	0,632	0,622
1,5	(0,662)	(0,659)	(0,655)	0,646	0,638	0,629
2,0	(0,678)	(0,676)	0,672	0,663	0,651	0,641
2,5	(0,699)	(0,696)	(0,692)	0,685	0,674	0,649
3,0	(0,728)	(0,726)	(0,721)	(0,712)	0,700	0,687
3,5	(0,762)	(0,760)	(0,758)	0,742	0,730	0,716
4,0	(0,802)	(0,799)	(0,791)	(0,777)	0,763	0,746

2.14.4.3. Активность воды в растворах хлорида натрия и хлорида кальция при 25° С

Обозначения: a_{H_2O} — активность воды; m — моляльная концентрация раствора, моль/1000 г H_2O.

m	a_{H_2O} в растворе		m	a_{H_2O} в растворе		m	a_{H_2O} в растворе	
	NaCl	$CaCl_2$		NaCl	$CaCl_2$		NaCl	$CaCl_2$
0,1	0,996 646	0,995 40	2,2	0,924 2	...	4,6	0,825 0	...
0,2	0,993 360	0,990 73	2,4	0,916 6	...	4,8	0,816 0	...
0,3	0,990 09	0,985 90	2,5	...	0,809 1	5,0	0,806 8	0,498 8
0,4	0,986 82	0,980 86	2,6	0,908 9	...	5,2	0,797 6	...
0,5	0,983 55	0,975 52	2,8	0,901 1	...	5,4	0,788 3	...
0,6	0,980 25	0,969 98	3,0	0,893 2	0,749 4	5,5	...	0,442 5
0,7	0,976 92	0,964 23	3,2	0,885 1	...	5,6	0,778 8	...
0,8	0,973 59	0,958 18	3,4	0,876 9	...	5,8	0,769 3	...
0,9	0,970 23	0,951 74	3,5	...	0,687 5	6,0	0,759 8	0,391 6
1,0	0,966 86	0,945 04	3,6	0,868 6	...	6,5	—	0,348 2
1,2	0,960 1	0,930 72	3,8	0,860 0	...	7,0	—	0,311 7
1,4	0,953 2	0,915 21	4,0	0,851 5	0,623 9	7,5	—	0,281 5
1,6	0,946 1	0,898 6	4,2	0,842 8	...	8,0	—	0,256 1
1,8	0,938 9	0,880 8	4,4	0,833 9	...	9,0	—	0,213 9
2,0	0,931 6	0,861 8	4,5	...	0,526 2	10,0	—	0,180 4

2.14.5. Числа переноса

Число переноса (относительная скорость движения аниона или катиона) указывает, какая часть общего количества электричества, прошедшего через электролит, перенесена соответственно анионом или катионом.

В таблице приводятся числа переноса анионов n_a некоторых электролитов в водных растворах при 20° С. Концентрация — 0,01 н. (разведение в дм³/г · экв ≈ 100). Число переноса катиона $n_к = 1 - n_а$.

Электролит	n_a	Электролит	n_a	Электролит	n_a
$AgNO_3$	0,53	KBr	0,50	NaCl	0,61
$BaCl_2$	0,55	K_2CO_3	0,44	$NaCH_3COO$	0,43
$CaCl_2$	0,55	KCl	0,51	Na_2CO_3	0,59
$Ca(NO_3)_2$	0,55	$KClO_3$	0,46	$NaNO_3$	0,63
$CaSO_4$	0,56	KI	0,51	NaOH	0,80
$CdCl_2$	0,57	KNO_3	0,49	Na_2SO_4	0,61
$CdSO_4$	0,61	KOH	0,74	$Pb(NO_3)_2$	0,51
$CoCl_2$	0,59	K_2SO_4	0,51	RbCl	0,52
CsCl	0,51	$LaCl_3$	0,53	$SrCl_2$	0,56
$CuCl_2$	0,60	LiCl	0,67	TlCl	0,52
$CuSO_4$	0,63	$MgCl_2$	0,62	Tl_2SO_4	0,52
HCl	0,17	$MgSO_4$	0,61	$ZnCl_2$	0,60
HNO_3	0,16	NH_4Cl	0,51	$ZnSO_4$	0,65
H_2SO_4	0,18	NaBr	0,61		

2.14.6. Электропроводность водных растворов

2.14.6.1. Удельная электропроводность водных растворов

Электрическое сопротивление R пропорционально длине исследуемого образца l и обратно пропорционально площади поперечного сечения S:

$$R = \rho \frac{l}{S}.$$

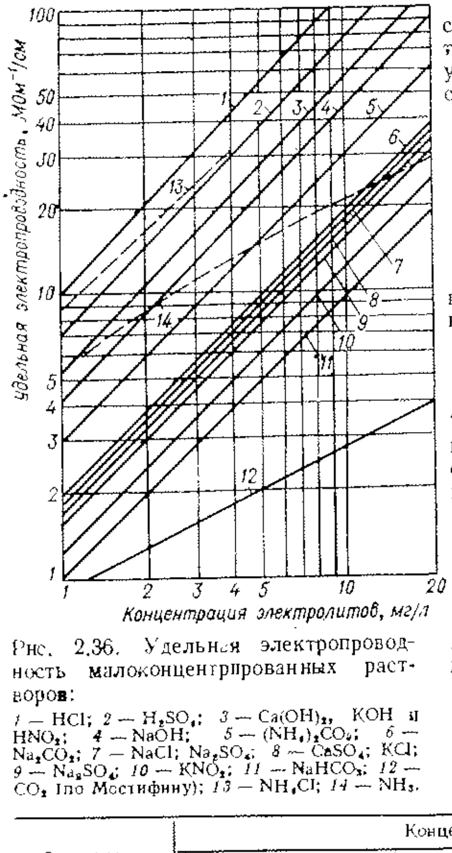


Рис. 2.36. Удельная электропроводность малоконцентрированных растворов:

1 — HCl; *2* — H_2SO_4; *3* — $Ca(OH)_2$, KOH и HNO_3; *4* — NaOH; *5* — $(NH_4)_2CO_3$; *6* — Na_2CO_3; *7* — NaCl; Na_2SO_4; *8* — $CaSO_4$; KCl; *9* — Na_2SO_4; *10* — KNO_3; *11* — $NaHCO_3$; *12* — CO_2 (по Мостифину); *13* — NH_4Cl; *14* — NH_3.

Коэффициент пропорциональности ρ называется удельным сопротивлением. Величина, обратная удельному сопротивлению, называется удельной электропроводностью:

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}.$$

Так как, согласно закону Ома,

$$I = \frac{U}{R},$$

где I — сила тока, U — напряжение, то

$$\chi = \frac{I/S}{U/l}.$$

Таким образом, удельная электропроводность определяется количеством электричества, протекающего в единицу времени через единицу площади поперечного сечения, деленным на разность потенциалов на единицу длины.

В таблице приведены значения удельной электропроводности χ, См · м$^{-1}$, водных растворов некоторых электролитов при 18° С. (См. также рис. 2.36).

Электролит	Концентрация, % по массе							
	5	10	15	20	25	30	35	40
KCl	6,9	13,6	20,2	26,8	—	—	—	—
NH_4Cl	9,2	17,8	25,9	33,7	40,2	—	—	—
NaCl	6,7	12,1	16,4	19,6	21,4	—	—	—
$CaCl_2$	6,4	11,4	15,1	17,3	17,8	16,6	13,7	—
$MgCl_2$	6,8	11,3	...	14,0	...	10,6	—	—
KOH	...	31,4	42,3	50,4	54,0	53,9	...	42,1 (42%)
NaOH	19,7	31,2	34,6	32,7	27,2	20,2	15,1	11,6
H_2SO_4	20,0	39,1	54,3	65,3	71,7	73,9	72,4	68,0

2.14.6.2. Удельная электропроводность водных растворов KCl

Растворы KCl применяют в качестве стандартов для определения постоянной сосуда K при измерении удельной электропроводности растворов различных электролитов.

$$K = \chi W,$$

где W — сопротивление стандартного раствора KCl в сосуде, для которого определяется K; χ — удельная электропроводность раствора KCl при той же температуре.

В таблице приведены значения χ, См · м$^{-1}$, водных растворов KCl различной концентрации.

Температура, °C	Концентрация			
	1 н.	0,1 н.	0,02 н.	0,01 н.
0	6,541	0,716	0,152 2	0,077 6
8	7,954	0,889	0,190	0,097
10	8,32	0,934	0,196 6	0,101 9
12	8,689	0,979	0,209	0,107
16	9,441	1,072	0,229	0,117 3
18	9,83	1,120	0,239 9	0,122 4
20	10,207	1,167	0,250	0,127 8
24	10,984	1,264	0,271	0,138 6
25	11,18	1,289	0,276 8	0,141 2

2.14.6.3. Эквивалентная электропроводность растворов электролитов при 25° C

Эквивалентная электропроводность λ равна удельной электропроводности, умноженной на объем, в котором растворен 1 г · экв вещества. В таблице приведены значения $\lambda \cdot 10^4$ См · м^2/г · экв. (См. также рис. 2.37.)

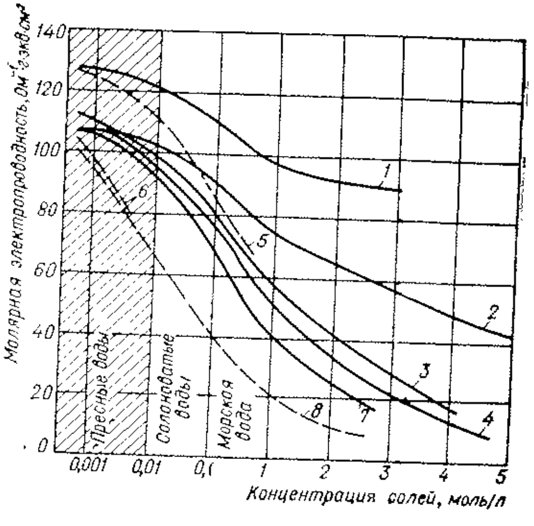


Рис. 2.37. Эквивалентная электропроводность солей (при 18° C), встречающихся в природных водах:
1 — KCl; 2 — NaCl; 3 — $CaCl_2$; 4 — $MgCl_2$; 5 — K_2SO_4; 6 — $CaSO_4$; 7 — Na_2SO_4; 8 — $MgSO_4$.

Электролит	Концентрация, г·экв/дм³							
	0	0,000 5	0,001	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
HCl	426,16	422,74	421,36	415,80	412,00	407,24	399,09	391,32
$LiCl$	115,03	113,15	112,40	109,40	107,32	104,65	100,11	95,86
$NaCl$	126,45	124,50	123,74	120,65	118,51	115,76	111,06	106,74
KCl	149,86	147,81	146,95	143,55	141,27	138,34	133,37	128,96
NH_4Cl	149,7	...	...	...	141,28	138,33	133,29	128,75
KBr	151,90	...	...	146,09	143,43	140,48	135,68	131,39
NaI	126,94	125,36	124,25	121,25	119,24	116,70	112,79	108,78
KI	150,38	...	...	144,37	142,18	139,45	134,97	131,11
KNO_3	144,96	142,77	141,84	138,48	135,82	132,41	126,31	120,40
$KHCO_3$	118,00	115,10	115,34	112,24	110,08	107,22	—	—
$NaCH_3COO$	91,00	89,2	88,5	85,72	83,76	81,24	76,92	72,80
$NaOH$	247,8	245,6	244,7	240,80	238,0	...	...	...
$AgNO_3$	133,36	131,36	130,51	127,20	124,76	121,41	115,24	109,14
$1/2MgCl_2$	129,40	125,61	124,11	118,31	114,55	110,04	103,68	97,10
$1/2CaCl_2$	135,84	131,93	130,36	124,25	120,36	115,65	108,47	102,46
$1/2SrCl_2$	135,80	131,90	130,33	124,44	120,29	115,54	108,25	102,19
$1/2BaCl_2$	139,98	135,96	134,34	128,02	123,94	119,69	111,48	105,19
$1/2Na_2SO_4$	129,9	125,74	124,15	117,15	112,44	106,78	97,75	89,98
$1/2CuSO_4$	133,6	121,6	115,26	94,07	83,12	72,20	59,05	50,58
$1/2ZnSO_4$	132,8	121,4	115,53	95,49	84,91	72,24	61,20	52,64
$1/3LaCl_3$	145,8	139,6	137,0	126,5	121,8	115,3	106,2	99,10
$1/3K_3Fe(CN)_6$	174,5	166,4	163,1	150,7	—	—	—	—
$1/4K_4Fe(CN)_6$	184,5	...	167,24	146,09	134,83	122,82	107,70	97,87

2.14.6.4. Ионные проводимости водных растворов при бесконечном разведении

Ионная проводимость λ_∞ при бесконечном разведении равна эквивалентной проводимости электролита при бесконечном разведении, умноженной на число переноса соответствующих ионов при бесконечном разведении. В таблице приведены значения $\lambda_\infty \cdot 10^{-4}$ См · м²/г · экв при 25° С.

Катион	λ_∞	Катион	λ_∞	Анион	λ_∞	Анион	λ_∞
H^+	349,8	$1/2Mg^{2+}$	53,0	OH^-	198,3	HCO_2^-	54,6
Li^+	38,7	$1/2Ca^{2+}$	59,5	F^-	55,6	$CH_3CO_2^-$	40,9
Na^+	50,1	$1/2Sr^{2+}$	59,4	Cl^-	76,4	$1/2CO_3^{2-}$	69,3
K^+	73,5	$1/2Ba^{2+}$	63,6	Br^-	78,1	$1/2C_2O_4^{2-}$	74,2
Rb^+	77,8	$1/2Co^{2+}$	52,8	I^-	78,8	$1/2CrO_4^{2-}$	85
Cs^+	(78)	$1/2Cu^{2+}$	56,6	ClO_4^-	67,4	$1/2HPO_4^{2-}$	57
NH_4^+	73,6	$1/2Ni^{2+}$	54,0	MnO_4^-	62,8	$1/2SO_4^{2-}$	80,0
Ag^+	61,9	$1/2Zn^{2+}$	56,6	NO_2^-	72,0	$1/2SO_3^{2-}$	72
Tl^+	74,9	$1/3Al^{3+}$	63	NO_3^-	71,5	$1/3Fe(CN)_6^{3-}$	100,9
$1/2Fe^{2+}$	53,5	$1/3Fe^{3+}$	68	HCO_3^-	44,5	$1/4Fe(CN)_6^{4-}$	110,5
$1/2Mn^{2+}$	53,5	$1/3Cr^{3+}$	67	HS^-	65	$1/4P_2O_7^{4-}$	95,9
$1/2Pb^{2+}$	70	$1/3La^{3+}$	69,7	$H_2PO_4^-$	36		

2.14.7. Магнитная восприимчивость водных растворов основных диамагнетиков

Интенсивность намагничивания среды $y = \chi_m H$, где χ_m — магнитная восприимчивость среды; H — напряженность магнитного поля.

Магнитная восприимчивость среды равна сумме магнитных восприимчивостей катионов и анионов растворенных в воде веществ в пересчете на 1 г · ион.

Ион	$-\chi_m \cdot 10^6$	Ион	$-\chi_m \cdot 10^6$	Ион	$-\chi_m \cdot 10^6$	Ион	$-\chi_m \cdot 10^6$
Ag^+	24	Cl^-	26	IO_4^-	54	PO_3^{3-}	42
Al^{3+}	2	ClO_3^-	32	K^+	13	Pb^{2+}	28
AsO_3^{3-}	51	ClO_4^-	34	La^{3+}	20	Pb^{4+}	26
AsO_7^{3-}	60	CN^-	18	Li^+	0,6	S^{2-}	38
Au^+	40	CNO^-	21	Mg^{2+}	3	Sb^{3+}	17
BO_3^{3-}	35	CNS^-	35	Mn^{2+}	14	SiO_3^{2-}	36
Ba^{2+}	32	CO_3^{2-}	34	Mn^{3+}	10	Sn^{2+}	20
Be^{2+}	0,4	Cs^+	31	Na^+	5	Sn^{4+}	16
Br^-	36	Cu^+	12	NH_4^+	11,5	SO_3^{2-}	38
BrO_3^-	40	F^-	11	NO_2^-	10	SO_4^{2-}	40
Ca^{2+}	8	H^+	0	NO_3^-	20	$S_2O_8^{2-}$	78
Cd^{2+}	22	Hg^{2+}	37	OH^-	12	Sr^{2+}	15
Ce^{3+}	20	I^-	52	PO_3^-	30	Ti^{4+}	5
Ce^{4+}	17	IO_3^-	52			Zn^{2+}	10

2.14.8. Электродные потенциалы (E_0) некоторых окислительно-восстановительных систем

Приведены значения окислительных потенциалов для 1 н. водных растворов с активностью $a = 1$ по отношению к потенциалу нормального водородного электрода при температуре 25° С. Приведены системы, встречающиеся в практике обработки воды или при определении примесей.

Обозначения: n — количество электронов, участвующих в реакции.

Высшая степень окисления	n	Низшая степень окисления	E_0, В
$F_2 + 2H^+$	$+2e$	$2HF$	+3,06
F_2	$+2e$	$2F^-$	+2,87
$O_3 + 2H^+$	$+2e$	$O_2 + H_2O$	+2,076
$H_2O_2 + 2H^+$	$+2e$	$2H_2O$	+1,776
$MnO_4^- + 4H^+$	$+3e$	$MnO_2 + 2H_2O$	+1,692
$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-}$	$+2e$	$PbSO_4 + 2H_2O$	+1,685
$MnO_4^- + 8H^+$	$+5e$	$Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,507
ClO_2 (газ) $+ 4H^+$	$+5e$	$Cl^- + 2H_2O$	+1,511
$2ClO_3^- + 12H^+$	$+10e$	Cl_2 (водн.) $+ 6H_2O$	+1,463
$PbO_2 + 4H^+$	$+2e$	$Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,449

Продолжение

Высшая степень окисления	n	Низшая степень окисления	E_0, В
$BrO_3^- + 6H^+$	$+6e$	$Br^- + 3H_2O$	+1,44
Cl_2 (водн.)	$+2e$	$2Cl^-$	+1,395
Cl_2 (газ)	$+2e$	$2Cl^-$	+1,359
$Cr_2O_7^- + 14H^+$	$+6e$	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,333
$MnO_2 + 4H^+$	$+2e$	$Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,228
$O_2 + 4H^+$	$+4e$	$2H_2O$	+1,228
$IO_3^- + 6H^+$	$+6e$	$I^- + 3H_2O$	+1,085
$HNO_2 + H^+$	$+e$	$NO + H_2O$	+1,004
$NO_3^- + 4H^+$	$+3e$	$NO + 2H_2O$	+0,957
$ClO^- + H_2O$	$+2e$	$Cl^- + 2OH^-$	+0,89
$HO_2^- + H_2O$	$+2e$	$3OH^-$	+0,88
$Cu^{2+} + I^-$	$+e$	CuI	+0,86
Hg^{2+}	$+2e$	Hg	+0,854
$NO_3^- + 2H^-$	$+2e$	$NO_2 + H_2O$	+0,835
$O_2 + 4H^+(10^{-7}M)$	$+4e$	$2H_2O$	+0,815
Ag^+	$+e$	Ag	+0,799
Fe^{3+}	$+e$	Fe^{3+}	+0,771
$C_6H_4O_2 + 2H^+$ (хинон)	$+2e$	$C_6H_4(OH)_2$ (гидрохинон)	+0,699
$O_2 + 2H^+$	$+2e$	H_2O_2	+0,682
$MnO_4^{2-} + 2H_2O$	$+3e$	$MnO_2 + 4OH^-$	+0,588
MnO_4^-	$+e$	MnO_4^{2-}	+0,564
I_2	$+2e$	$2I^-$	+0,536
$H_2SO_3 + 4H^+$	$+4e$	$S + 3H_2O$	+0,449
$O_2 + 2H_2O$	$+4e$	$4OH^-$	+0,401
$SO_4^{2-} + 8H^+$	$+6e$	$S + 4H_2O$	+0,357
Cu^{2+}	$+2e$	Cu	+0,337
$2SO_4^{2-} + 10H^+$	$+8e$	$S_2O_3^{2-} + 5H_2O$	+0,29
$AgCl$	$+e$	$Ag + Cl^-$	+0,222
$SO_4^{2-} + 4H^+$	$+2e$	$H_2SO_3 + H_2O$	+0,17
Cu^{2+}	$+e$	Cu^+	+0,153
Sn^{4+}	$+2e$	Sn^{2+}	+0,151
$S + 2H^+$	$+2e$	H_2S	+0,141
$S_4O_6^{2-}$	$+2e$	$2S_2O_3^{2-}$	+0,08
$2H^+$	$+2e$	H_2	0,000
$O_2 + H_2O$	$+2e$	$OH^+ + HO_2^-$	—0,076
Pb^{2+}	$+2e$	Pb	—0,126
$CrO_4^{2-} + 4H_2O$	$+2e$	$Cr(OH)_3 + 5OH^-$	—0,13
Sn^{2+}	$+2e$	Sn	—0,136
Ni^{2+}	$+2e$	Ni	—0,250
Co^{2+}	$+2e$	Co	—0,277
$PbSO_4$	$+2e$	$Pb + SO_4^{2-}$	—0,356
Cd^{2+}	$+2e$	Cd	—0,403
Cr^{3+}	$+e$	Cr^{2+}	—0,407
$2H^+$ $(10^{-7}M)$	$+2e$	H_2	—0,414
Fe^{2+}	$+2e$	Fe	—0,440
$Fe(OH)_3$	$+e$	$Fe(OH)_2 + OH^-$	—0,56
$As + 3H^+$	$+3e$	AsH_3	—0,608

Продолжение

Высшая степень окисления	n	Низшая степень окисления	E_0, В
Cr^{3+}	$+3e$	Cr	—0,744
Zn^{2+}	$+2e$	Zn	—0,763
CuS	$+2e$	$Cu + S^{2-}$	—0,79
$SO_4^{2-} + H_2O$	$+2e$	$SO_3^{2-} + 2OH^-$	—0,93
FeS	$+2e$	$Fe + S^{2-}$	—0,97
$N_2 + 4H_2O$	$+4e$	$N_2H_4 + 4OH^-$	—1,16
Mn^{2+}	$+2e$	Mn	—1,179
$ZnO_2^{2-} + 2H_2O$	$+2e$	$Zn + 4OH^-$	—1,216
Al^{3+}	$+3e$	Al	—1,663
$AlO_2^- + 2H_2O$	$+e$	$Al + 4OH^-$	—2,35
Mg^{2+}	$+2e$	Mg	—2,363
Na^+	$+e$	Na	—2,714
Ca^{2+}	$+2e$	Ca	—2,866

2.14.9. Электродные потенциалы и pH образования гидроксидов в системах элемент — вода

Приведены данные в виде уравнений и диаграмм Пурбе по равновесиям в системах элемент — вода при температуре 25° С для наиболее важных в практике водоподготовки металлов, а также диаграмма состояния воды (рис. 2.38—2.42). На диаграммах разграничены области реально устанавливающихся равновесий в зависимости от pH среды. Линии на диаграммах и соответствующие им процессы в растворе помечены одинаковыми цифрами, вертикальными прямыми выделены значения pH образования гидроксидов. Для жидких фаз положение равновесных кривых зависит от активности не только ионов водорода, но и других ионов. В этом случае нанесено семейство кривых, каждая из которых соответствует определенной активности ионов (на кривых приведены логарифмы значений активностей). На всех диаграммах отмечены две основные линии состояния воды (пунктир с буквами *a* и *b*). Они отвечают электрохимическим равновесиям воды с газообразными продуктами ее восстановления (линия *a*) и окисления (линия *b*); водород и кислород при давлении 0,1 МПа. Между этими линиями находится область устойчивости воды.

Точкам, находящимся в той или иной области на диаграммах, соответствует одна термодинамически устойчивая фаза. Так, на диаграмме состояния системы $Al—H_2O$ в области, помещенной в левом нижнем углу, такая фаза — металлический алюминий, выше — область термодинамически устойчивого состояния иона Al^{3+} в растворе, правее от нее — гидроксида, еще правее — иона AlO_2^- в растворе.

Для случаев образования нескольких различных ионов приводятся уравнения равновесия между ними. На диаграммах отмечены пунктирными линиями частные случаи этих уравнений, когда активности ионов, находящихся в равновесии, равны между собой. Уравнения и пунктирные линии помечены цифрами со штрихами. Так, например, на диаграмме состояния системы $Fe—H_2O$ нанесена пунктирная линия 4′, соответствующая равенству активностей ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} (условно отражено дробью Fe^{2+}/Fe^{3+}). Этой линии соответствует уравнение 4′ ($\varphi = 0,771$ В) — частное решение уравнения 4. Выше линии 4′ находится область с преобладанием иона Fe^{3+}, ниже — область с преобладанием иона Fe^{2+}.

Электродные потенциалы (*E*) выражены в вольтах по водородной шкале; активности ионов выделены прямыми скобками.

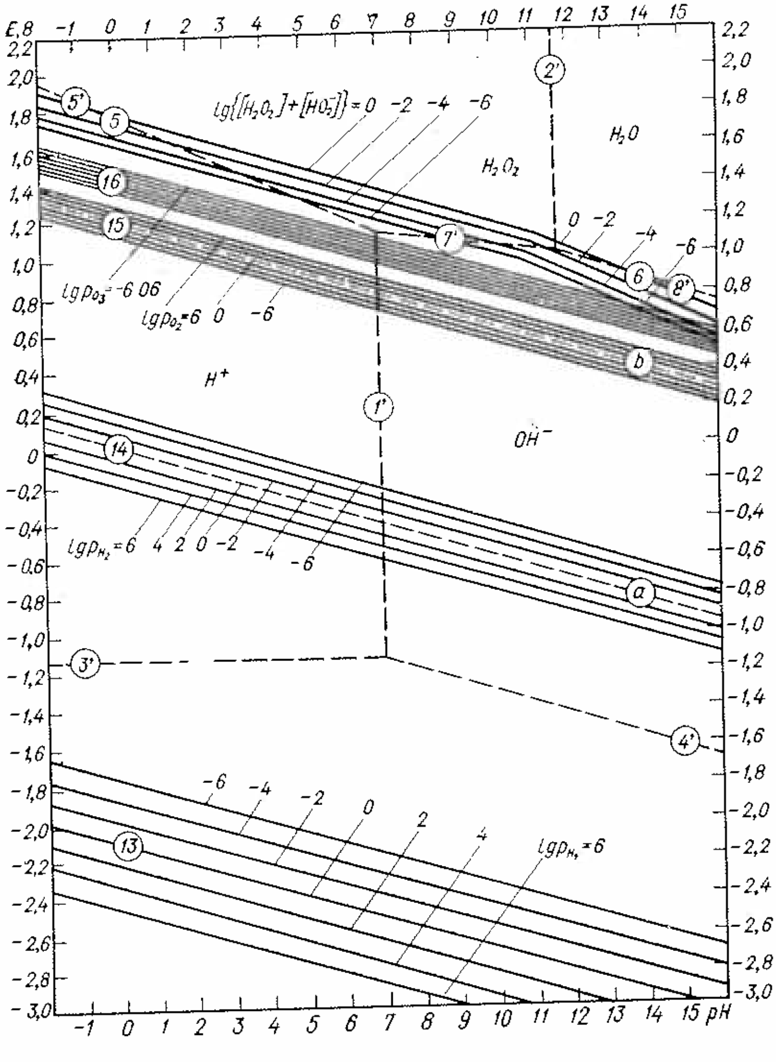


Рис. 2.38. Диаграмма E—pH для воды.

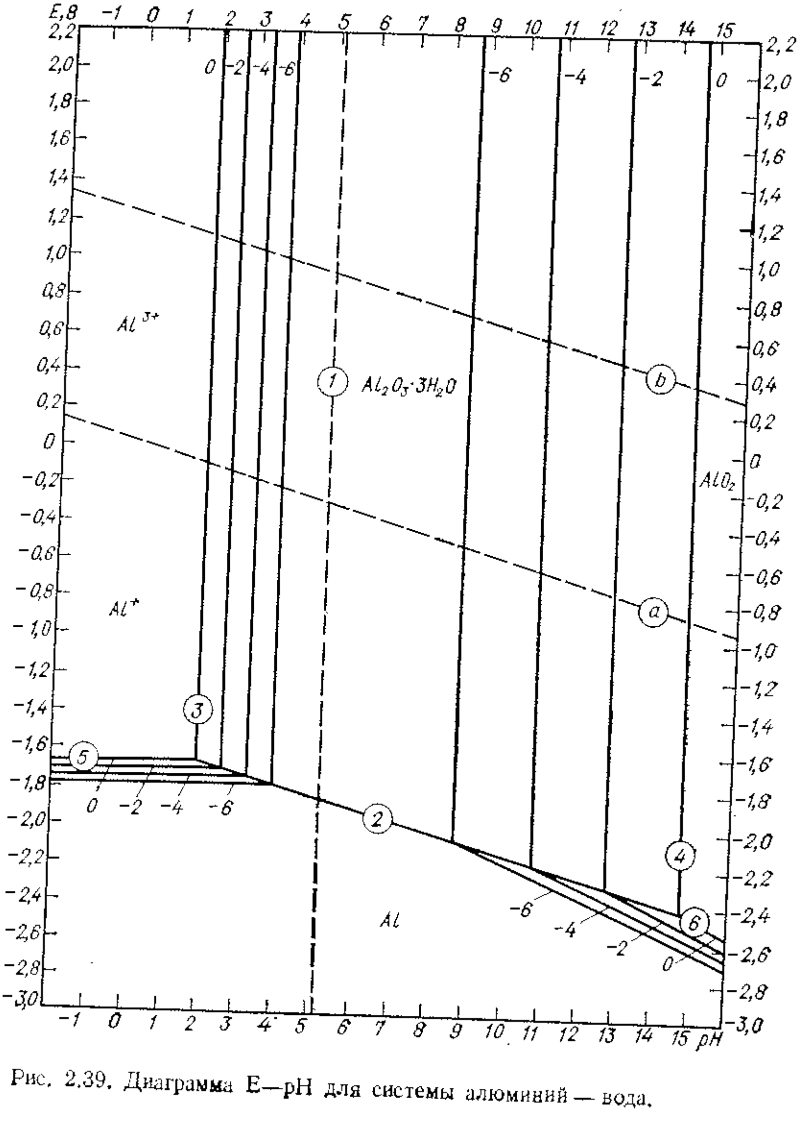


Рис. 2.39. Диаграмма E—pH для системы алюминий — вода.

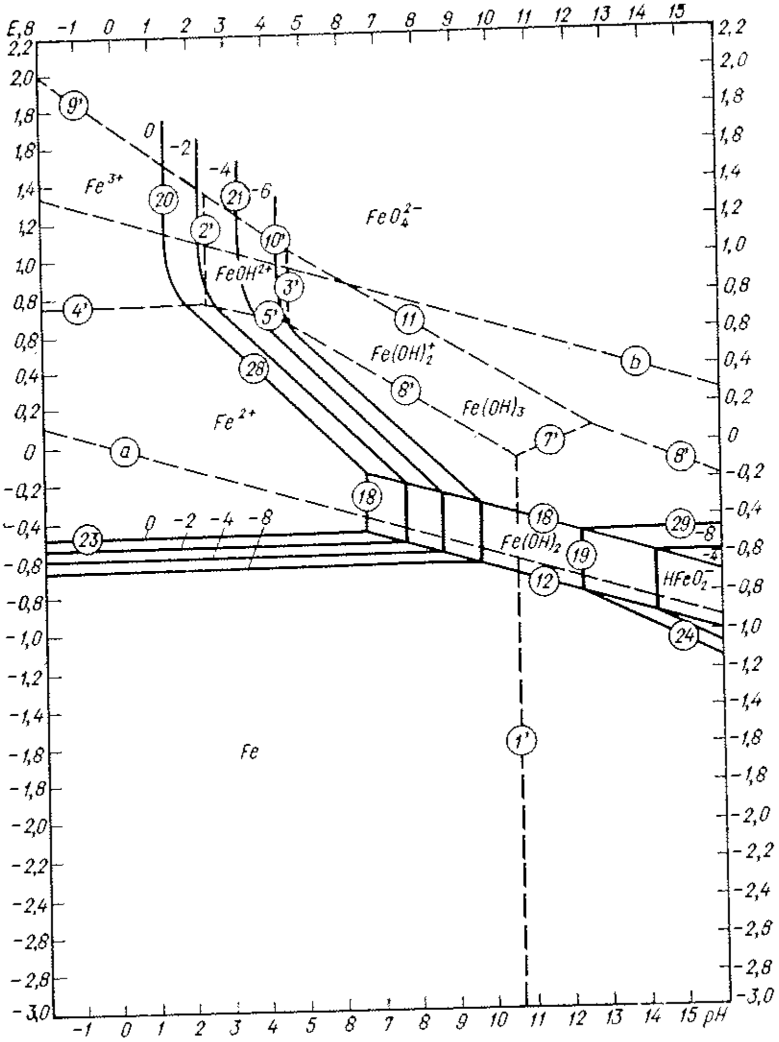


Рис. 2.40. Диаграмма E—pH для системы железо — вода.

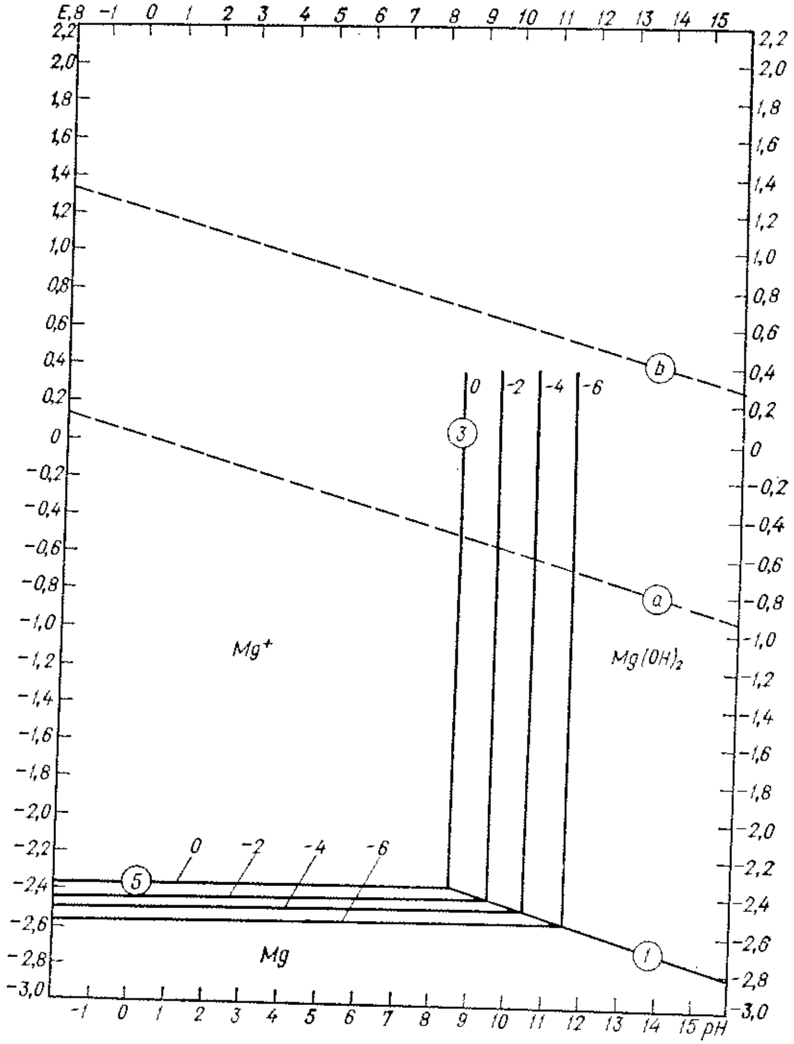


Рис. 2.41. Диаграмма E—pH для системы магний — вода.

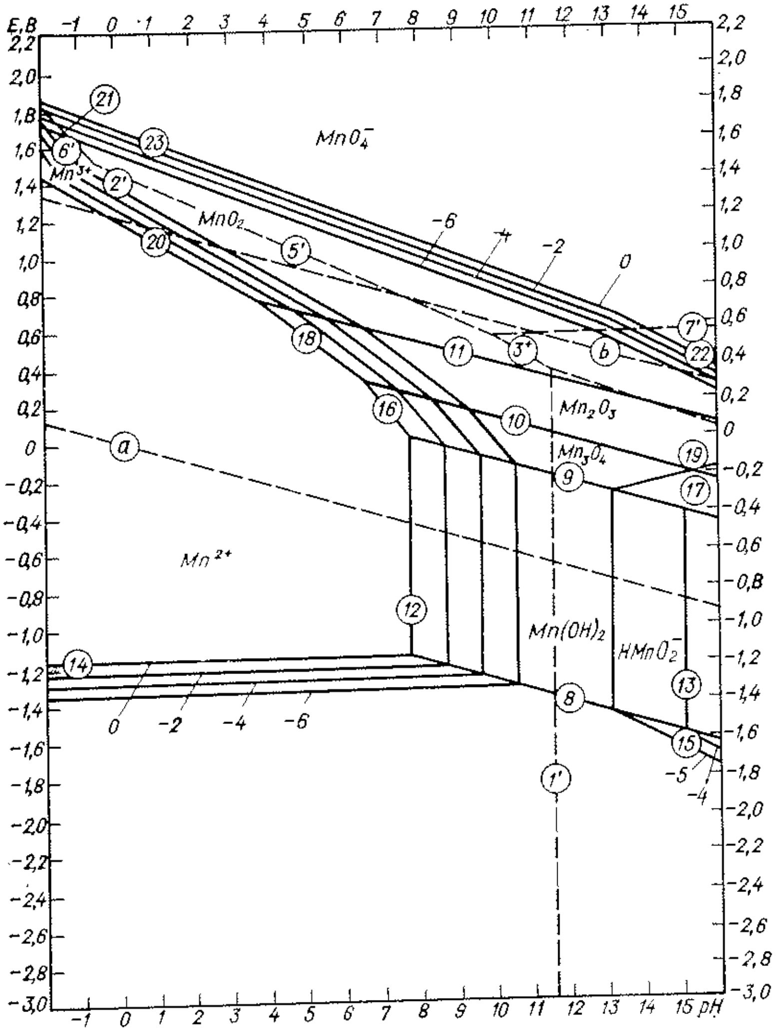


Рис. 2.42. Диаграмма E—pH для системы марганец — вода.

2.14.9.1. Вода

Диаграмма состояния системы приведена на рис. 2.38.

1. $H_2O = H^+ + OH^-$;	$\lg[OH^-] = -14{,}00 + pH$
2. $H_2O_2 = HO_2^- + H^+$;	$\lg\frac{[HO_2^-]}{[H_2O_2]} = -11{,}63 + pH$
3. $H^- = H^+ + 2e^-$;	$E = -1{,}125 + 0{,}0295\lg\frac{[H^+]}{[H^-]}$
4. $H^- + H_2O = OH^- + 2H^+ + 2e^-$;	$E = -0{,}711 - 0{,}0591pH + 0{,}0295\lg\frac{[OH^-]}{[H^-]}$
5. $2H_2O = H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$;	$E = 1{,}776 - 0{,}0591pH + 0{,}0295\lg[H_2O_2]$
6. $2H_2O = HO_2^- + 3H^+ + 2e^-$;	$E = 2{,}119 - 0{,}0886pH + 0{,}0295\lg[HO_2^-]$
7. $OH^- + H_2O = H_2O_2 + H^+ + 2e^-$;	$E = 1{,}362 - 0{,}0295pH + 0{,}0295\lg\frac{[H_2O_2]}{[OH^-]}$
8. $OH^- + H_2O = HO_2^- + 2H^+ + 2e^-$;	$E = 1{,}706 - 0{,}0591pH + 0{,}0295\lg\frac{[HO_2^-]}{[OH^-]}$
9. $H_2 = H_1 + H^+ + e^-$;	$E = 2{,}106 - 0{,}0591pH + 0{,}0591\lg\frac{p_{H_1}}{p_{H_2}}$
10. $H_2 + 2H_2O = O_2 + 6H^+ + 6e^-$;	$E = 0{,}819 - 0{,}0591pH + 0{,}0098\lg\frac{p_{O_2}}{p_{H_2}}$
11. $O_2 + H_2O = O_3 + 2H^+ + 2e^-$;	$E = 2{,}076 - 0{,}0591pH + 0{,}0295\lg\frac{p_{O_3}}{p_{O_2}}$
12. $H_2O = H_2O$ (газ);	$\lg p_{H_2O} = -1{,}505$
13. $H_1 = H^+ + e^-$;	$E = -2{,}106 - 0{,}0591pH - 0{,}0591\lg p_{H_1}$
14. $H_2 = 2H^+ + 2e^-$;	$E = 0{,}000 - 0{,}0591pH - 0{,}0295\lg p_{H_2}$
15. $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$;	$E = 1{,}228 - 0{,}0591pH + 0{,}0147\lg p_{O_2}$
16. $3H_2O = O_3 + 6H^+ + 6e^-$;	$E = 1{,}501 - 0{,}0591pH + 0{,}0098\lg p_{O_3}$
1'. H^+/OH^-;	$pH = 7$
2'. H_2O_2/HO_2^-;	$pH = 11{,}63$
3'. H^-/H^+;	$E = -1{,}125$
4'. H^-/OH^-;	$E = -0{,}711 - 0{,}0591pH$
5'. H^+/H_2O_2;	$E = 1{,}776 - 0{,}0866pH$
6'. H^+/HO_2^-;	$E = 2{,}119 - 0{,}1181pH$
7'. OH^-/H_2O_2;	$E = 1{,}362 - 0{,}0295pH$
8'. OH^-/HO_2^-;	$E = 1{,}706 - 0{,}0595pH$
9'. H_2/H_1;	$E = 2{,}106 - 0{,}0595pH$
10'. H_2/O_2;	$E = 0{,}819 - 0{,}0591pH$
11'. O_2/O_3;	$E = 2{,}076 - 0{,}0591pH$

2.14.9.2. Алюминий — вода

Диаграмма состояния системы приведена на рис. 2.39.

1. $Al^{3+} + 2H_2O = AlO_2^- + 4H^+$;	$\lg\frac{[AlO_2^-]}{[Al^{3+}]} = -20{,}30 + 4pH$
2. $Al^{3+} + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3H^+ + 3e^-$;	$E = -1{,}471 - 0{,}0591pH$
3. $Al^{3+} + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3H^+$;	$\lg[Al^{3+}] = 9{,}66 - 3pH$
4. $Al(OH)_3 = AlO_2^- + H_2O + H^+$;	$\lg[AlO_2^-] = -10{,}64 + pH$
5. $Al = Al^{3+} + 3e^-$;	$E = -1{,}663 + 0{,}0197\lg[Al^{3+}]$
6. $Al + 2H_2O = AlO_2^- + 4H^+ + 3e^-$;	$E = -1{,}262 - 0{,}0788pH + 0{,}0197\lg[AlO_2^-]$
1'. Al^{3+}/AlO_2^-;	$pH = 5{,}07$

2.14.9.3. Железо — вода

Диаграмма состояния системы приведена на рис. 2.40.

1. $Fe^{2+} + 2H_2O = HFeO_2^- + 3H^+$; $\lg \frac{[HFeO_2^-]}{[Fe^{2+}]} = -31{,}58 + 3pH$
2. $Fe^{3+} + H_2O = FeOH^{2+} + H^+$; $\lg \frac{[FeOH^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = -2{,}43 + pH$
3. $FeOH^{2+} + H_2O = Fe(OH)_2^+ + H^+$; $\lg \frac{[Fe(OH)_2^+]}{[FeOH^{2+}]} = -4{,}69 + pH$
4. $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$; $E = 0{,}771 + 0{,}0591 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$
5. $Fe^{2+} + H_2O = FeOH^{2+} + H^+ + e^-$; $E = 0{,}914 - 0{,}0591pH + 0{,}0591 \lg \frac{[FeOH^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$
6. $Fe^{2+} + 2H_2O = Fe(OH)_2^+ + 2H^+ + e^-$; $E = 1{,}191 - 0{,}1182pH + 0{,}0591 \lg \frac{[Fe(OH)_2]}{[Fe^{2+}]}$
7. $HFeO_2^- + H^+ = Fe(OH)_2^+ + e^-$; $E = -0{,}675 + 0{,}0591pH + 0{,}0591 \lg \frac{[Fe(OH)_2^+]}{[HFeO_2^-]}$
8. $HFeO_2^- + 2H_2O = FeO_4^{2-} + 5H^+ + 4e^-$; $E = 1{,}001 - 0{,}0738pH + 0{,}0148 \lg \frac{[FeO_4^{2-}]}{[HFeO_2^-]}$
9. $Fe^{3+} + 4H_2O = FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^-$; $E = 1{,}700 - 0{,}1580pH + 0{,}0197 \lg \frac{[FeO_4^{2-}]}{[Fe^{3+}]}$
10. $FeOH^{2+} + 3H_2O = FeO_4^{2-} + 7H^+ + 3e^-$; $E = 1{,}652 - 0{,}1379pH + 0{,}0197 \lg \frac{[FeO_4^{2-}]}{[FeOH^{2+}]}$
11. $Fe(OH)_2^+ + 2H_2O = FeO_4^{2-} + 6H^+ + 2e^-$; $E = 1{,}559 - 0{,}1182pH + 0{,}0197 \lg \frac{[FeO_4^{2-}]}{[Fe(OH)_2^+]}$
12. $Fe + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e^-$; $E = -0{,}047 - 0{,}0591pH$
13. $3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 8H^+ + e^-$; $E = -0{,}085 - 0{,}0591pH$
14. $Fe + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+ + 3e^-$; $E = 0{,}059 - 0{,}0591pH$
15. $3Fe(OH)_2 = Fe_3O_4 + 2H_2O + 2H^+ + 2\,^-$; $E = -0{,}197 - 0{,}0591pH$
16. $Fe(OH)_2 + H_2O = Fe(OH)_3 + H^+ + e^-$; $E = 0{,}271 - 0{,}0591pH$
17. $Fe_3O_4 + 5H_2O = 3Fe(OH)_3 + H^+ + e^-$; $E = 1{,}203 - 0{,}0591pH$
18. $Fe^{2+} + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+$; $\lg [Fe^{2+}] = 13{,}29 - 2pH$
19. $Fe(OH)_2 = HFeO_2^- + H^+$; $\lg [HFeO_2^-] = -18{,}30 + pH$
20. $Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+$; $\lg [Fe^{3+}] = 4{,}84 - 3pH$
21. $FeOH^{2+} + 2H_2O = Fe(OH)_3 + 2H^+$; $\lg [FeOH^{2+}] = 2{,}41 - 2pH$
22. $Fe(OH)_2^+ + H_2O = Fe(OH)_3 + H^+$; $\lg [Fe(OH)_2^+] = -2{,}28 - pH$
23. $Fe = Fe^{2+} + 2e^-$; $E = -0{,}440 + 0{,}0295 \lg [Fe^{2+}]$
24. $Fe + 2H_2O = HFeO_2^- + 3H^+ + 2e^-$; $E = 0{,}493 - 0{,}0866pH + 0{,}0295 \lg [HFeO_2^-]$

25. $Fe = Fe^{3+} + 3e^-$; $E = -0,037 + 0,0197 \lg [Fe^{3+}]$
26. $3Fe^{2+} + 4H_2O = Fe_3O_4 + 8H^+ + 2e^-$; $E = 0,980 - 0,2364pH - 0,0886 \lg [Fe^{2+}]$
27. $3HFeO_2^- + H^+ = Fe_3O_4 + 2H_2O + 2e^-$; $E = -1,819 + 0,0295pH - 0,0886 \lg [HFeO_2^-]$
28. $Fe^{2+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^-$; $E = 1,057 - 0,1773pH - 0,0591 \lg [Fe^{2+}]$
29. $HFeO_2^- + H_2O = Fe(OH)_3 + e^-$; $E = -0,810 - 0,0591 \lg [HFeO_2^-]$

1'. $Fe^{2+}/HFeO_2^-$; $pH = 10,53$
2'. $Fe^{3+}/FeOH^{2+}$; $pH = 2,43$
3'. $FeOH^{2+}/Fe(OH)_2^+$; $pH = 4,69$
4'. Fe^{2+}/Fe^{3+}; $E = 0,771$
5'. $Fe^{2+}/FeOH^{2+}$; $E = 0,914 - 0,0591pH$
6'. $Fe^{2+}/Fe(OH)_2^+$; $E = 1,191 - 0,1182pH$
7'. $HFeO_2^-/Fe(OH)_2^+$; $E = -0,675 + 0,0591pH$
8'. $HFeO_2^-/FeO_4^{2-}$; $E = 1,001 - 0,0738pH$
9'. Fe^{3+}/FeO_4^{2-}; $E = 1,700 - 0,1580pH$
10'. $FeOH^{2+}/FeO_4^{2-}$; $E = 1,652 - 0,1379pH$
11'. $Fe(OH)_2^+/FeO_4^{2-}$; $E = 1,559 - 0,1182pH$

2.14.9.4. Магний — вода

Диаграмма состояния системы приведена на рис. 2.41.

1. $Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2H^+ + 2e^-$; $E = -1,862 - 0,0591pH$
2. $Mg + H_2O = MgO + 2H^+ + 2e^-$; $E = -1,722 - 0,0591pH$
3. $Mg^{2+} + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2H^+$; $\lg [Mg^{2+}] = 16,95 - 2pH$
4. $Mg^{2+} + H_2O = MgO + 2H^+$; $\lg [Mg^{2+}] = 21,68 - 2pH$
5. $Mg = Mg^{2+} + 2e^-$; $E = -2,363 + 0,0295 \lg [Mg^{2+}]$

2.14.9.5. Марганец — вода

Диаграмма состояния системы приведена на рис. 2.42.

1. $Mn^{2+} + 2H_2O = HMnO_2^- + 3H^+$; $\lg \frac{[HMnO_2^-]}{[Mn^{2+}]} = -34,39 + 3pH$
2. $Mn^{2+} = Mn^{3+} + e^-$; $E = 1,509 + 0,0591 \lg \frac{[Mn^{3+}]}{[Mn^{2+}]}$
3. $Mn^{2+} + 4H_2O = MnO_4^{2-} + 8H^+ + 4e^-$; $E = 1,742 - 0,1182pH + 0,0148 \lg \frac{[MnO_4^{2-}]}{[Mn^{2+}]}$
4. $HMnO_2^- + 2H_2O = MnO_4^{2-} + 5H^+ + 4e^-$; $E = 1,234 - 0,0738pH + 0,0148 \lg \frac{[MnO_4^{2-}]}{[HMnO_2^-]}$
5. $Mn^{2+} + 4H_2O = MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$; $E = 1,507 - 0,0945pH + 0,0118 \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$
6. $Mn^{3+} + 4H_2O = MnO_4^- + 8H^+ + 4e^-$; $E = 1,506 - 0,1182pH + 0,0148 \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{3+}]}$
7. $MnO_4^{2-} = MnO_4^- + e^-$; $E = 0,564 + 0,0591 \lg \frac{[MnO_4^-]}{[MnO_4^{2-}]}$
8. $Mn + 2H_2O = Mn(OH)_2 + 2H^+ + 2e^-$; $E = -0,727 - 0,0591pH$

Продолжение

9. $3Mn(OH)_2 = Mn_3O_4 + 2H_2O + 2H^+ + 2e^-$;	$E = 0,462 - 0,0591pH$
10. $2Mn_3O_4 + H_2O = 3Mn_2O_3 + 2H^+ + 2e^-$;	$E = 0,689 - 0,0591pH$
11. $Mn_2O_3 + H_2O = 2MnO_2 + 2H^+ + 2e^-$;	$E = 1,014 - 0,0591pH$
12. $Mn^{2+} + 2H_2O = Mn(OH)_2 + 2H^+$;	$\lg[Mn^{2+}] = 15,31 - 2pH$
13. $Mn(OH)_2 = HMnO_2^- + H^+$;	$\lg[HMnO_2^-] = -19,08 + pH$
14. $Mn = Mn^{2+} + 2e^-$;	$E = -1,179 + 0,0295\lg[Mn^{2+}]$
15. $Mn + 2H_2O = HMnO_2 + 3H^+ + 2e^-$;	$E = -0,163 - 0,0886pH + 0,0295\lg[HMnO_2^-]$
16. $3Mn^{2+} + 4H_2O = Mn_3O_4 + 8H^+ + 2e^-$;	$E = 1,824 - 0,2364pH - 0,0886\lg[Mn^{2+}]$
17. $3HMnO_2^- + H^+ = Mn_3O_4 + 2H_2O + 2e^-$;	$E = 1,228 + 0,0295pH - 0,0886\lg[HMnO_2^-]$
18. $2Mn^{2+} + 3H_2O = Mn_2O_3 + 6H^+ + 2e^-$;	$E = 1,443 - 0,1773pH - 0,0591\lg[Mn^{2+}]$
19. $2HMnO_2^- = Mn_2O_3 + H_2O + 2e^-$;	$E = -0,590 - 0,0591\lg[HMnO_2^-]$
20. $Mn^{2+} + 2H_2O = MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$;	$E = 1,228 - 0,1182pH - 0,0295\lg[Mn^{2+}]$
21. $Mn^{3+} + 2H_2O = MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$;	$E = 0,948 - 0,2364pH - 0,0591\lg[Mn^{3+}]$
22. $MnO_2 + 2H_2O = MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$;	$E = 2,257 - 0,1182pH + 0,0295\lg[MnO_4^{2-}]$
23. $MnO_2 + 2H_2O = MnO_4^- + 4H^+ + 3e^-$;	$E = 1,692 - 0,0788pH + 0,0197\lg[MnO_4^-]$
1'. $Mn^{2+}/HMnO_2^-$;	$pH = 11,46$
2'. Mn^{2+}/Mn^{3+};	$E = 1,509$
3'. Mn^{2+}/MnO_4^{2-};	$E = 1,742 - 0,1182pH$
4'. $HMnO_2^-/MnO_4^{2-}$;	$E = 1,234 - 0,0738pH$
5'. Mn^{2+}/MnO_4^-;	$E = 1,507 - 0,0945pH$
6. Mn^{3+}/MnO_4^-;	$E = 1,506 - 0,1182pH$
7. MnO_4^{2-}/MnO_4;	$E = 0,564$

2.15. СТРУКТУРА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ И СУСПЕНЗИЙ

Вода как полярный растворитель является не просто инертной средой, в которой могут быть растворены различные вещества, но и матрицей, накладывающей значительный отпечаток своих свойств на физико-химические свойства образующейся гомогенной системы. Некоторые авторы, основываясь на двухструктурной модели жидкой воды, отмечают, что при растворении неполярных газов только атомы гелия и молекулы водорода могут свободно, без разрушения водородных связей, помещаться в полости льдоподобной структуры воды. Внедрение бо́льших по размеру молекул обусловливает деформацию или разрушение каркаса надмолекулярных образований. Предполагается, что растворение аргона, азота и кислорода сопровождается внедрением их атомов или молекул в частично деформированные за счет изогнутых водородных связей полости, что приводит к увеличению количества связанных молекул воды и искажению ее льдоподобного каркаса. При дальнейшем увеличении размеров молекул растворяемых в воде инерт-

ных или неполярных газов вокруг них образуются структуры типа додекаэдров и первоначальная структура растворителя изменяется.

Особого типа взаимодействия наблюдаются при появлении в таком структурированном растворителе, как вода, соединений, диссоциирующих на ионы, когда сочетаются чисто физические явления, обусловленные присутствующими в стехиометрических соотношениях положительными и отрицательно заряженными частицами, с явлениями нарушения структурных элементов среды, характеризуемых общим термином «гидратация ионов». Физико-химические свойства таких систем и соответствующих им по составу природных вод будут различны в зависимости от наличия в них однозарядных (Na^+ и K^+) или двухзарядных (Ca^{2+} и Mg^{2+}) катионов, а также одноатомных (Cl^-) или многоатомных (HCO_3^- и SO_4^{2-}) анионов. Важность высказанного положения становится ясной, если напомнить, что при исследованиях химических процессов водоподготовки еще недостаточно внимания уделяется изучению влияния ионных примесей воды на кинетику этих процессов. Это затрудняет статистическую обработку накопленных обширных материалов по эксплуатации станций подготовки воды с различной минерализацией.

При растворении электролитов в воде наблюдается явление электрострикции — кулоновские поля образующихся в растворе ионов взаимодействуют с диполями молекул воды достаточно сильно, вследствие чего вблизи ионов происходит сжатие растворителя, это подтверждается измерениями скорости ультразвука в таких водных системах. Структура воды при этом заметно искажается находящимися в ней ионами: ионы небольшого размера помещаются в пустотах надмолекулярных образований, ионы средних размеров (например, одновалентные ионы щелочных металлов и ионы двухвалентного бериллия) имеют координационное число, равное четырем, и, очевидно, замещают молекулы воды в структурных узлах. Гидратированные ионы двухвалентных кальция и магния и трехвалентного алюминия могут быть представлены в виде октаэдров, в центре которых находятся ионы этих металлов, электростатически связанные с шестью молекулами воды, расположенными в их вершинах. Эти шесть молекул воды и составляют первую координационную сферу гидратированных многозарядных катионов. Отмеченное ион-дипольное взаимодействие наиболее характерно для гидратации катионов, при гидратации анионов со значительным зарядом или малым радиусом типично присоединение молекул воды за счет водородных связей.

Вопрос о ближней и дальней гидратации ионов Крестов рассматривает с позиций преимущественного взаимодействия ион — молекулы воды и влияния возникающего комплекса на связи между самими молекулами воды. При оценке первого взаимодействия, названного термодинамической гидратацией, решающее значение имеет первичная гидратация ионов, определяющая структуру образующихся гидратов и вносящая наибольший вклад в энергетику процесса. Кроме координационных чисел, которые в данном случае имеют целочисленное значение, важнейшими количественными характеристиками процесса гидратации являются изменения термодинамических величин — энтальпии, энтропии, теплоемкости и изобарно-изотермического потенциала.

Второй вид взаимодействия, названный кинетической гидратацией, рассматривается как влияние ионов на трансляционное движение ближайших к нему молекул. Эта область гидратации формирует кинетические свойства водных растворов и механизм протекания в них ряда процессов. Количественными характеристиками являются величины, определяющие частоту обмена молекул воды вблизи ионов: τ_i/τ и $\Delta E_i = E_i - E$, где τ_i и τ — среднее время пребывания молекул воды в ближайшем к i-му иону временном положении в структуре раствора и в чистой воде; E_i — потенциальный барьер, преодолеваемый молекулой воды при выходе из ближайшего окружения i-го иона; E — энергия активации самодиффузии в воде; существует прибли-

женное соотношение: $\tau_i/\tau \approx \exp(\Delta E_i/RT)$. По Самойлову, при $\Delta E_i > 0$ ($\tau_i/\tau > 1$) происходит связывание ближайших к иону молекул воды (положительная гидратация); при $\Delta E_i < 0$ ($\tau_i/\tau < 1$) ближайшие к иону молекулы воды более подвижны, чем в чистой воде (отрицательная гидратация). Координационное число в разбавленном водном растворе в данном случае зависит от его структуры и определяется среднестатистическим количеством молекул воды, составляющих ближайшее окружение иона; оно может быть выражено нецелочисленным значением.

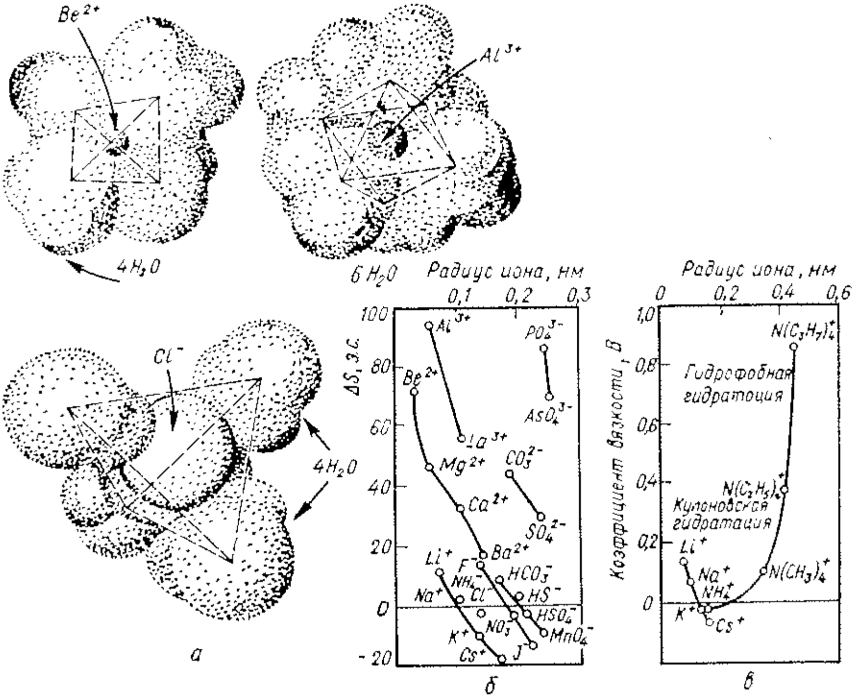


Рис. 2.43. Гидратация ионов в растворе (*а*), энтропия молекул воды в ближайшем окружении ионов (*б*) и коэффициент вязкости в уравнении Джонсона—Дола (*в*).

Рассмотренные два вида взаимодействия не являются взаимоисключающими, они, описывая единый сложный процесс ближней гидратации ионов, дополняют друг друга. Так, Крестов, рассчитывая суммарное изменение энтропии воды ΔS_{II} в растворах электролитов, подтвердил правомочность гипотезы об отрицательной (энтропия системы возрастает и $\Delta S_{II} > 0$) и положительной (энтропия системы уменьшается и $\Delta S_{II} < 0$) гидратации ионов. В первом случае преобладает эффект разупорядочения структуры воды, во втором — эффект упорядочения. Из ионов, присутствующих в природных водах, ионы K^+, имеющие большой радиус и малый заряд, оказывают разупорядочивающее действие, а многозарядные катионы Ca^{2+}, Mg^{2+} и многоатомные анионы HCO_3^-, SO_4^{2-} упорядочивают структуру воды. Для ионов Na^+ и Cl^- изменение энтропии, характеризующее структурные изменения воды, почти равно нулю и, следовательно, подвижность молекул

воды близка к наблюдаемой в чистой воде, хотя структурные преобразования все же происходят (рис. 2.43).

Процесс ближней и дальней гидратации ионов и строение гидратированного иона Крестов характеризует выражениями

$$M_r^z + mH_2O \rightarrow M_р^z = M_{гидр}^z + k(H_2O)_р;\ M_{гидр}^z = \{[M]_{I}^{I} (H_2O)_n\}_{II}^{II} (H_2O)_{p+t}\}_{III}^{III}$$

где m, k — числа молекул растворителя, изменяющих свойства при гидратации иона; n — число молекул воды, находящихся в непосредственном

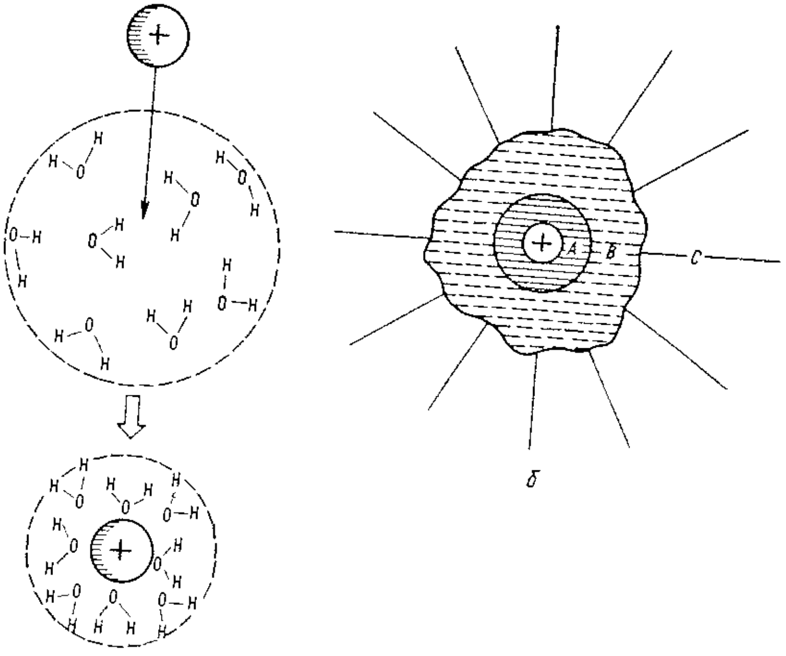


Рис. 2.44. Схема электрострикции в водном растворе (*а*) и трехзонная модель гидратации ионов (*б*).

контакте с ионом; $p + t$ — число молекул воды в объеме раствора, которые изменяют свои свойства под влиянием гидратированного иона. Для границы раздела между ионом в растворе и растворителем (граница I—I) при $k = m$ имеем гидратацию, по Самойлову, или, употребляя терминологию Крестова, кинетическую гидратацию; для границы II—II при $k = m - n$ получаем разделение гидратации на ближнюю и дальнюю; для границы III — III при $k = m - n - (p + t)$ имеем общепринятую или термодинамическую гидратацию ионов.

В структуре разбавленных растворов электролитов, являющихся моделями природных пресных вод, различают три слоя воды (рис. 2.44). При этом у каждого положительно или отрицательно гидратирующегося иона образуются: слой *А* первичной гидратации, в котором молекулы воды $(H_2O)_n$ связаны с ионом силами ион-дипольного взаимодействия (катионы) или за счет водородных связей (анионы); слой *В* — в нем структура воды $(H_2O)_{p+t}$ находится под ориентирующим влиянием кулоновского поля,

частично экранированного слоем A, и слой C свободных молекул воды. Считается, что отрицательная гидратация наблюдается, когда вследствие сильного разрушающего действия на структуру воды крупных малозарядных ионов подвижность молекул воды в слое $A + B$ в среднем больше, чем в в слое C.

Структура чистой воды в растворе (слой C) исчезает, если концентрация электролитов достигает величин, при которых границы дальней гидратации

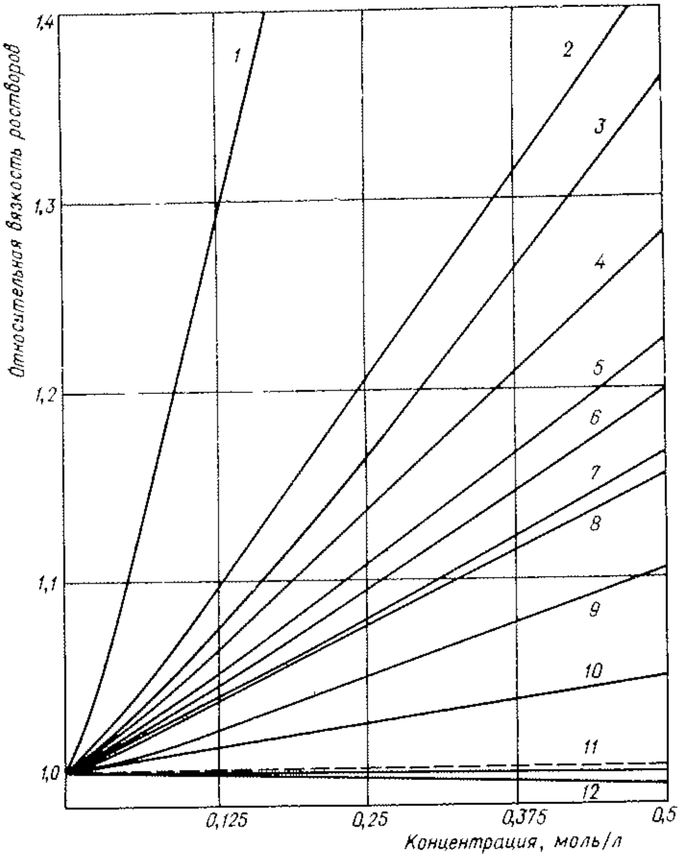


Рис. 2.45. Относительная вязкость растворов солей, встречающихся в природных водах и используемых в качестве реагентов (при 25 °С):

1 — $Al_2(SO_4)_3$; *2* — $FeCl_3$; *3* — $MgSO_4$; *4* — Na_2CO_3; *5* — Na_2SO_4; *6* — $MgCl_2$; *7* — K_2CO_3; *8* — $CaCl_2$; *9* — K_2SO_4; *10* — $NaCl$; *11* — KCl; *12* — KI.

ионов соприкасаются. В этом случае уже все молекулы воды «почувствовали» присутствие в растворе статистического распределения ионов различного знака, находящихся в стехиометрическом соотношении, и под их влиянием заняли определенное, более или менее устойчивое положение.

Характерно, что ΔS дальней гидратации для всех без исключения ионов — величина отрицательная, т. е. в этой области происходит уменьшение энтропии молекул воды и, следовательно, наблюдается только положительная гидратация — эффекты упорядочения здесь преобладают над эффектами разупорядочения. На абсолютное значение $\Delta S_{дальн}$ наиболее существенное влияние оказывает заряд ионов и меньше — их размер, соответственно изменяются и числа молекул воды в области дальней гидратации. При использовании термохимического метода для водных растворов электролитов типа I—I установлено, что количества молекул воды в I и II областях дальней гидратации для стехиометрических смесей ионов равны 30 и 60; дериватографическим методом в первой области дальней гидратации определены числа молекул для одно-, двух- и трехзарядных катионов, они оказались равными 30, 60 и 90.

Обычно для суждения о структурном состоянии воды и ее растворов используют результаты измерения вязкости. Почти все электролиты, которые встречаются в природных водах, увеличивают вязкость воды, и среди них особенно выделяются сульфат магния, а также добавляемые в воду коагулянты — сульфат алюминия и хлорид железа (III). Однако хлорид калия фактически делает воду менее вязкой. Все это удовлетворительно объясняется описанной выше положительной и отрицательной гидратацией ионов, входящих в состав электролитов, в связи с чем первые называются структуроупорядочивающими, последние — структуроразрушающими электролитами (рис. 2.45, 2.46).

Зависимость вязкости растворов от концентрации электролитов описывается уравнением Джонсона — Дола

$$\eta = \eta_0 (1 + A\sqrt{C} + BC),$$

где η_0 — вязкость чистого растворителя; C — концентрация растворенного вещества; A и B — постоянные. Характерно, что для ионов, разрушающих структуру воды и обусловливающих увеличение ее текучести, значения коэффициента B отрицательные, а для ионов, упрочняющих структуру воды,— положительные (см. рис. 2,43, *в*). Используя эти зависимости, Хорн показал, что наряду с кулоновской гидратацией ионов существует и гидрофобная гидратация молекул неполярных или гидрофобных веществ, а также присутствующих в растворе молекул газов. Сущность ее основана на окружении этих молекул клеткоподобной или клатратной гидратационной атмосферой.

Аналогичная зависимость наблюдается и для другой кинетической характеристики растворов — коэффициента диффузии. Значения его для электролитов, встречающихся в природных водах при концентрации их 5 ммоль/л и температуре 2° С, равны

Соль	KCl	NaCl	$CaCl_2$	Na_2SO_4	$MgSO_4$
$D\cdot10^5$, $см^2$/сут	1,934	1,60	1,179	1,123	0,710

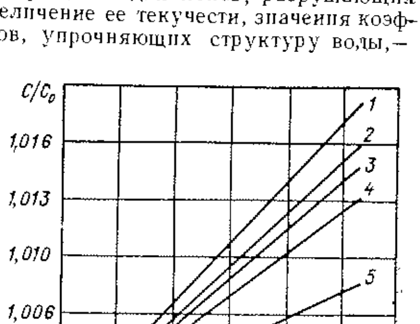


Рис. 2.46. Относительное изменение скорости ультразвука в водных растворах солей:

1 — $MgSO_4$; 2 — Na_2CO_3; 3 — Na_2SO_4; 4 — K_2CO_3; 5 — NaCl; 6 — KCl.

Как и следовало ожидать, коэффициент диффузии наибольший у электролитов, разрушающих структуру воды (KCl), и наименьший — у структуроупорядочивающих электролитов ($MgSO_4$).

Гидратированные ионы электролитов принимают участие во всех явлениях, связанных с их переносом (тепло- и электропроводности, массопереносе), в химических реакциях и др. (рис. 2.37, 2.47 и 2.48).

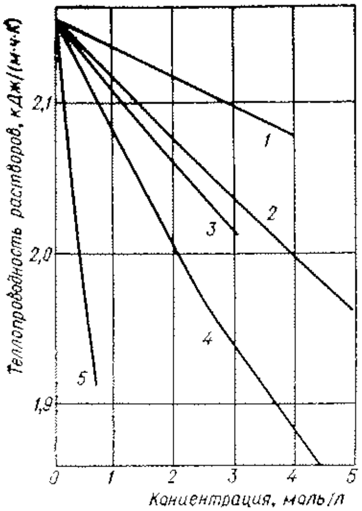


Рис. 2.47. Теплопроводность растворов солей (при 20 °С):
1 — NaCl; 2 — $CaCl_2$; 3 — KCl; 4 — $MgCl_2$; 5 — $Al_2(SO_4)_3$.

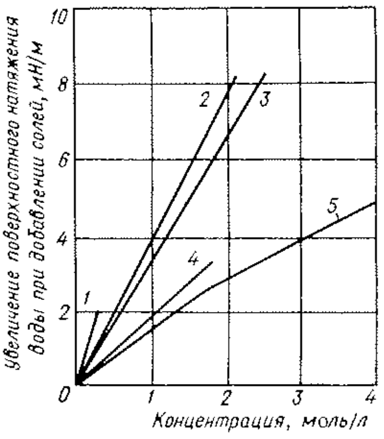


Рис. 2.48. Увеличение поверхностного натяжения воды при добавлении солей:
1 — $Al_2(SO_4)_3$; 2 — $CaCl_2$; 3 — $MgCl_2$; 4 — NaCl; 5 — KCl.

Большие теплоты гидратации ионов электролитов, свидетельствующие о возникновении в растворе более или менее устойчивых гидратов, позволяют рассматривать их как аквокомплексы, т. е. комплексные соединения, содержащие воду в качестве лигандов, например гидратированные ионы кальция и алюминия можно представить в виде $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. Особыми свойствами обладает ион водорода: протон образует прочный аквокомплекс иона гидроксония $(H_3O)^+$, в котором донорами электронов служат неподеленные пары атома кислорода молекулы воды, а акцептором — сам протон, обладающий вакантными орбиталями. В водных растворах к этому иону присоединяются еще три менее прочно связанные с ним молекулы воды и образуется комплекс $H_9O_4^+$. В аквокомплексах, образованных катионами, как и в других комплексных соединениях, ковалентность связей уменьшается с увеличением радиуса иона, поэтому гидратацию больших ионов в первом приближении можно рассматривать как ион-дипольное взаимодействие.

Несмотря на значительные успехи в области изучения структуры воды и водных растворов, предложенные теории гидратации ионов дают пока лишь качественное описание наблюдаемых явлений. Количественные характеристики растворов даются на основе классической теории электролитической диссоциации. В связи с этим для сильных электролитов (к ним относятся все растворенные в природных водах соли) при расчете констант диссоциации, равновесия, гидролиза и др. используют активности или умножают аналитически определяемые концентрации ионов на соответствующие

коэффициенты активности. Согласно эмпирической теории Льюиса и Рендалла, при концентрациях электролитов $m \leqslant 0{,}02$ моль/л, что близко к солевому составу пресных вод, средний коэффициент активности диссоциирующего на ионы вещества $\gamma_{\pm}$ является функцией ионной силы раствора μ, которая суммарно оценивает влияние силовых полей ионов на различные свойства растворов. Как известно, ионная сила водных растворов и коэффициенты активности определяются из выражений

$$\mu = 1/2 \sum m_i z_i^2 \text{ и } \gamma'_{\pm} = \frac{0{,}5 z_1 z_2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} + c\mu,$$

где z — валентность ионов.

Электростатическая теория Дебая и Гюккеля, которая дает возможность рассчитать значения коэффициентов активности, действительна лишь для разбавленных растворов с концентрацией, примерно отвечающей пресным природным водам. В этом случае все ионы полностью гидратированы и отсутствует конкуренция между ними за молекулы растворителя. Следует, однако, отметить, что в электростатической теории совершенно не учитываются гидратация оболочки ионов и изменение структуры воды.

Обычно органические вещества находятся в воде в молекулярно растворенном состоянии. Для воды, сохраняющей ажурную льдоподобную структуру, возможно существование двух крайних типов растворимости — замещением и внедрением. При первом типе молекулы растворенного вещества имеют размеры, близкие к размерам молекул воды, аналогичное силовое поле и замещают их в структурных образованиях. При втором типе растворимости молекулы растворенного вещества внедряются в полости, образованные структурами воды, если размеры молекул соответствуют размерам пустот и они неполярны. Возможно также размещение в нескольких полостях без существенного изменения углов связей между молекулами воды, если размеры молекулы растворенного вещества не соответствуют одной полости. В случае веществ, содержащих полярные (OH, NH_2) и неполярные (CH_3, C_2H_5) группы, первые могут замещать молекулы воды в структурном каркасе, а вторые обычно размещаются в полостях. Известны вещества, содержащие углеводородные группы, которые при так называемой гидрофобной гидратации способствуют образованию додекаэдрических, тетрадекаэдрических и гексакаэдрических структур из молекул воды.

Взаимодействие воды с присутствующими в ней взвешенными минеральными веществами может быть различным. Часто она является химически связанной с породами, попадающими в нее при размыве берегов или в результате смыва поверхностного покрова, она способна также образовывать адсорбционные стабилизирующие слои на поверхности частиц. Химически связанная вода — кристаллизационная, конституционная и частично цеолитная — участвует в построении кристаллической решетки минералов, и для ее удаления требуется расход большого количества энергии. Адсорбированная частицами вода по затрате энергии, необходимой для ее выделения, разделяется на три группы: 1) наиболее прочно связанная, находящаяся под воздействием координационно-ненасыщенных атомов в кристаллической решетке; 2) прочно связанная, гидратирующая обменные катионы частиц породы; 3) слабо связанная, группирующаяся вокруг адсорбционных центров и образующая полислойные пленки с водородными связями.

Движение прочно и слабо связанных адсорбированных молекул воды осуществляется по механизму молекулярного обмена. Считается, что физические свойства связанной воды, находящейся под воздействием активных центров частиц породы, отличаются от свойств воды в объеме. В результате резкого несоответствия расположения активных центров тонкодисперсных частиц минеральных веществ расположению молекул в структуре воды возникает энергетическая неоднородность соседних молекул воды. Искажение

структуры передается на последующие слои по «эстафетному» механизму, постепенно затухая с удалением от поверхности. Энергия взаимодействия активных центров с молекулой воды при увеличении расстояния между ними убывает медленнее (дальнодействующие силы), чем энергия взаимодействия двух соседних молекул воды (короткодействующие силы). Однако для свойств растворов, а также суспензий очень важны малые, но направленные возмущения, действующие на коротких дистанциях. Экспериментальными исследованиями показано, что парциальная мольная энтропия в суспензиях ниже, чем аналогичные значения для чистой воды. Это позволяет предполагать наличие упорядоченной структуры воды в суспензиях глины. На основании исследования суглинков при температурах ниже 0° С установлено, что, по-видимому, сильное взаимодействие адсорбент — адсорбат препятствует перестройке воды в адсорбционном слое в структуре льда, вода оказывается нетермореактивной, не кристаллизуется и, очевидно, находится в стеклообразном состоянии. Отсутствие фазовых переходов наблюдается, если средний слой адсорбированной воды на поверхности частиц не превышает двух мономолекулярных слоев.

3. ПРИРОДНЫЕ ВОДЫ

3.1. ПРИРОДНЫЕ ВОДЫ КАК МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

Природные воды характеризуются: 1) содержанием грубодисперсных примесей (частиц песка, лесса, глинистых веществ и др.), определяющих их прозрачность или мутность; 2) присутствием окрашенных органических веществ (в основном растворенных гуминовых соединений), обусловливающих их цветность; 3) наличием вкуса и запаха; вкус в большинстве случаев зависит от состава и количества растворенных солей, часто также от содержания органических примесей; запах может быть природного или промышленного происхождения; 4) присутствием легко окисляющихся примесей; в зависимости от применяемого окислителя различают перманганатную и бихроматную окисляемость; 5) щелочностью, которая определяется как сумма эквивалентных концентраций анионов слабых кислот (в основном HCO_3^-, CO_3^{2-}, гуматов и др.); 6) жесткостью, которая равна сумме эквивалентных концентраций катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в воде; 7) сухим остатком — условным показателем, определяющим содержание растворенных и коллоидных примесей, остающихся при выпаривании воды; 8) общим солесодержанием — суммарной концентрацией растворенных в природной воде минеральных солей, рассчитанной по результатам отдельных определений; 9) присутствием бактериальных загрязнений и отдельно патогенных микробов; 10) наличием биологических загрязнений — различного вида водорослей.

Природные воды, содержащие до 0,1% растворенных веществ, называются пресными, от 0,1 до 2,5% — минерализованными (солоноватыми), от 2,5 до 5% — водами с морской соленостью, более 5% — рассолами*.

К числу главных растворенных минеральных компонентов природных вод принадлежат ионы Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, H^+, Cl^-, HCO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-} и газы O_2, N_2, CO_2 и H_2S. В малых количествах содержатся ионы Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Br^-, I^-, F^-, BO_2^-, HPO_4^{2-}, SO_3^{2-}, HSO_4^-, $S_2O_3^{2-}$, HS^-, $HSiO_3^-$, HSO_3^- и газы CH_4, Ar, He, Rn. Остальные вещества находятся в воде в крайне малых количествах.

По содержанию взвешенных веществ и окрашенных гумусовых соединений различают высокомутные и высокоцветные воды. Кроме окрашенных органических примесей в природных водах присутствуют и бесцветные органические вещества — продукты жизнедеятельности микроорганизмов и соединения, поступающие со сточными водами.

---

* По Вернадскому, природные воды подразделяются на пресные, соленые и рассолы. Книпович предложил в средней группе выделить солоноватые воды и воды с морской соленостью, а границей между ними считать воды с солесодержанием 2,5%.

3.2. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ ФОРМ И КОНЦЕНТРАЦИЙ ОПРЕДЕЛЯЕМЫХ КОМПОНЕНТОВ

3.2.1. Формы компонентов и способы выражения их концентрации

Определяемый компонент	Морские воды		Солоноватые и соленые воды		Пресные воды	
	Форма	Концентрация	Форма	Концентрация	Форма	Концентрация
Cl^-	Cl^-	‰	Cl^-	г/кг	Cl^-	мг/л
SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	г/кг	SO_4^{2-}	г/кг	SO_4^{2-}	мг/л
HCO_3^-	HCO_3^-	г/кг	HCO_3^- и CO_3^{2-}	г/кг	HCO_3^-	мг/л
CO_3^{2-}	CO_3^{2-}	г/кг	CO_3^{2-}	г/кг	CO_3^{2-}	мг/л
NO_3^-	N	мг/м³	—	—	NO_3^- и N	мг/л
NO_2^-	N	мг/м³	—	—	NO_2^- и N	мг/л
PO_4^{3-}	P	мг/м³	—	—	PO_4^{3-} и P	мг/л
SiO_3^{2-}	Si	мг/м³	—	—	SiO_2 и Si	мг/л
Na^+	Na^+	г/кг	Na^+	г/кг	Na^+	мг/л
Mg^{2+}	Mg^{2+}	г/кг	Mg^{2+}	г/кг	Mg^{2+}	мг/л
Ca^{2+}	Ca^{2+}	г/кг	Ca^{2+}	г/кг	Ca^{2+}	мг/л
NH_4^+	N	мг/м³	—	—	NH_4^+ и N	мг/л
Fe	Fe	мг/м³	Fe	мг/л	Fe	мг/л
O_2	O_2	мг/л	O_2	мг/л	O_2	мг/л
CO_2	CO_2	мг/л	—	—	CO_2	мг/л
Жесткость	—	—	—	—	Ca + Mg	мг·экв/л
					CaO	немецкие град.
					$CaCO_3$	французские град.
Щелочность	—	мг·экв/л	—	мг·экв/л	—	мг·экв/л
Агрессивность	—	—	—	—	CO_2 и $CaCO_3$	мг/л
Окисляемость	—	—	—	—	O	мг/л
Минерализация	Соленость по Серенсу	‰	$\Sigma_м$ и сухой остаток	г/кг	$\Sigma_м$ и сухой остаток	мг/л

Примечания: 1. Для природных вод с минерализацией свыше 0,1—0,2% применяется способ выражения концентрации в промилле (‰), т. е. количеством граммов вещества в 1 кг раствора; 1‰ = $10C_М$% (см. п. 2.2.2). Соответственно 1 г/кг = $10C_М$%; 1 мг/л = $10^3C_О$; 1 мг/м³ = $10^6C_О$; 1 мг·экв/л = $10^3C_{э.\,о}$ (см. п. 2.2.2).

2. В США принято концентрацию пресных вод выражать в частях компонентов на миллион частей раствора по массе (part per million, или p. p. m.), что численно примерно равно концентрации, выраженной в миллиграммах компонента на литр раствора.

3.2.2. Способы выражения жесткости

3.2.2.1. Сравнение градусов жесткости

В соответствии с ГОСТ 6055—51 в Советском Союзе жесткость воды принято выражать в миллиграмм-эквивалентах на литр. Различают карбонатную и некарбонатную* жесткость, сумма которых равна общей жесткости воды. Первая обусловлена растворенными в воде карбонатами и гидрокарбонатами Ca^{2+} и Mg^{2+}, вторая — остальными солями этих катионов (хлоридами, сульфатами и др.). Различают также кальциевую и магниевую жесткость воды.

В других странах жесткость воды выражают в условных градусах: немецкий градус соответствует 10 мг CaO в 1 л воды (1 мг MgO эквивалентен 1,4 мг CaO); французский градус — 10 мг $CaCO_3$ в 1 л воды; американский градус соответствует 1 мг $CaCO_3$ в 1 л воды (1 гран в 1 американском галлоне); английский градус — 10 мг $CaCO_3$ в 0,7 л воды (1 гран в 1 английском галлоне).

Единица	мг·экв/дм³	мкг·экв/дм³	Градус жесткости: немецкий	французский	американский	английский
1 миллиграмм-эквивалент на кубический дециметр (мг · экв/дм³)	1	1 000	2,804	5,005	50,045	3,511
1 микрограмм-эквивалент на кубический дециметр (мкг · экв/дм³)	0,001	1	0,002 8	0,005	0,050	0,003 5
1 немецкий градус	0,356 6	356,63	1	1,785	17,847	1,252
1 французский градус	0,199 8	199,82	0,560	1	10,000	0,702
1 американский градус	0,020 0	19,98	0,056	0,100	1	0,070
1 английский градус	0,284 8	284,83	0,789	1,426	14,255	1

Примечание. В определении градусов жесткости (немецких, французских), а также в обозначении жесткости, принятом в Советском Союзе, концентрации даны на 1 л воды. С введением международной системы единиц они могут быть с достаточной для практики точностью приниматься на 1 дм³, 1 л = 1,000 028 дм³.

3.2.2.2. Перевод концентрации, выраженной в миллиграммах на литр, в концентрацию, выраженную в немецких градусах

Определяемое соединение	Коэффициент	Определяемое соединение	Коэффициент	Определяемое соединение	Коэффициент	Определяемое соединение	Коэффициент
CвO	0,1	CO_2	0,127	SO_3^{2-}	0,07	Cl^-	0,079
Ca^{2+}	0,14	CO_3^{2-}	0,093	SO_4^{2-}	0,059	$CaCl_2$	0,05
MgO	0,14	$CaCO_3$	0,056	$CaSO_4$	0,041	$MgCl_2$	0,059
Mg^{2+}	0,23	$MgCO_3$	0,067	$MgSO_4$	0,047		

Примечания: 1. Для перевода концентраций компонентов, выраженных в миллиграммах на литр, в концентрации, характеризуемые немецкими градусами, соответствующие значения первых умножают на приведенные в таблице коэффициенты.

2. Для перевода концентраций, характеризуемых немецкими градусами, в концентрации, выраженные в миллиграммах на литр, соответствующие значения первых делят на приведенные в таблице коэффициенты.

---

* В ранее изданных руководствах — временная и постоянная жесткость.

3.3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ВОД

3.3.1. Общие сведения

Состав воды природных поверхностных источников непостоянный. В них непрерывно происходят процессы окисления, восстановления, осаждения крупных и тяжелых частиц, а также биохимические процессы, приводящие к самоочищению воды. Очень сильно изменяется состав поверхностных вод суши по сезонам года, а также эпизодически в результате атмосферных осадков. Минерализация подземных вод, особенно глубоко залегающих, подвержена значительно меньшим колебаниям.

Основными критериями качества воды являются ее физические, химические, бактериологические и биологические показатели.

Физическими показателями воды являются ее органолептические показатели: температура, запах, вкус, прозрачность, мутность и цветность.

При химическом анализе воды определяют ее активную реакцию, окисляемость, количество плотного остатка после упаривания, потери при прокаливании, жесткость, концентрацию в ней азотсодержащих веществ, растворенных газов, щелочных и щелочноземельных металлов, гидрокарбонатов, хлоридов и других галогенидов, сульфатов, сульфидов, кремнекислоты, фосфатов, железа, марганца, а также некоторых ядовитых веществ и радиоактивность.

Бактериологический анализ воды сводится к определению наличия кишечной палочки (бактерии Коли) и общего числа бактерий в определенном объеме.

Биологическое исследование заключается в изучении водных организмов, располагающихся у дна водоема и на поверхности подводных предметов (бентоса) или находящихся в толще воды во взвешенном состоянии (планктона).

3.3.2. Полный анализ воды

Качество воды в природном источнике оценивают по результатам ее полного анализа и записывают по приведенной ниже форме.

Общие сведения

Название источника — Дата отбора пробы
Место отбора пробы — Дата проведения анализа

Определение	Обозначение	Единица измерения
Физические показатели воды		
Цветность	—	Условные градусы
Мутность	—	мг/л
Прозрачность	—	см
Запах	—	Условные баллы
Вкус	—	» »
Температура	—	°С
Взвешенные вещества (при 110° С)	—	мг/л
То же, после прокаливания	—	мг/л
Химические показатели воды		
Активная реакция	pH	—
Сухой остаток (при 110° С)	—	мг/л
Минеральный остаток	—	мг/л

Продолжение

Определение	Обозначение	Единица измерения
Потеря при прокаливании	—	мг/л
Окисляемость	—	мгО/л
Щелочность	*Щ*	мг · экв/л
Жесткость		
общая	$Ж_о$	мг · экв/л
карбонатная	$Ж_к$	мг · экв/л
некарбонатная	$Ж_н$	мг · экв/л
кальциевая	$Ж_{Ca}$	мг · экв/л
магниевая	$Ж_{Mg}$	мг · экв/л
Кальций	Ca^{2+}	мг/л, мг · экв/л
Магний	Mg^{2+}	мг/л, мг · экв/л
Натрий	Na^+	мг/л, мг · экв/л
Калий	K^+	мг/л, мг · экв/л
Железо		
общее	Fe	мг/л, мг · экв/л
закисное	Fe^{2+}	мг/л, мг · экв/л
окисное	Fe^{3+}	мг/л, мг · экв/л
Марганец	Mn^{2+}	мг/л, мг · экв/л
Медь	Cu^{2+}	мг/л, мг · экв/л
Цинк	Zn	мг/л, мг · экв/л
Свинец	Pb	мг/л, мг · экв/л
Мышьяк	A^2	мг/л, мг · экв/л
Гидрокарбонаты	HCO_3^-	мг/л, мг · экв/л
Карбонаты	CO_3^{2-}	мг/л, мг · экв/л
Сульфаты	SO_4^{2-}	мг/л, мг · экв/л
Хлориды	Cl^-	мг/л, мг · экв/л
Фториды	F^-	мг/л, мг · экв/л
Аммиак	NH_3, N	мг/л, мг · экв/л
Нитриты	NO_2^-, N	мг/л, мг · экв/л
Нитраты	NO_3^-, N	мг/л, мг · экв/л
Фосфаты	PO_4^{3-}, P	мг/л, мг · экв/л
Кремнекислота	SiO_2, Si	мг/л, мг · экв/л
Углекислота		
свободная	CO_2	мг/л, мг · экв/л
агрессивная	CO_2	мг/л, мг · экв/л
Кислород	O_2	мг/л
Сероводород	H_2S	мг/л
Бактериологические показатели воды		
Общее количество бактерий	—	шт./мл
Количество кишечных палочек	—	коли-индекс (шт./л)
Биологические показатели воды		
Общее число клеток водорослей	—	шт./л
Видовой состав водорослей	—	кл./л

3.3.3. Объем химических анализов, обычно производимых для различных водоемов

Определение	Общее исследование воды						Прикладное исследование воды					
	морей		рек, озер и подземной		соляных озер	минеральных источников	санитарно-гигиеническое		для промышленного водоснабжения	для изучения агрессивности	для рыбохозяйственных и биологических целей	для ирригации
	полное	сокращенное	полное	сокращенное			полное	сокращенное				
pH	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	
Карбонаты	+		+		+		+				+	+
Гидрокарбонаты	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Сульфаты	+		+	+	+	+	+	+	+	+		+
Хлориды	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Фториды			+				+					
Фосфаты	+		+*			+	+				+	
Кремнекислота	+		+*			+	+				+	
Нитраты	+		+			+	+				+	
Нитриты	+		+				+				+	
Аммоний	+		+			+	+	+			+	
Калий			+	+	+	+	+			+		+
Натрий			+	+	+	+	+			+		+
Кальций			+	+	+	+	+			+		+
Магний			+	+	+	+	+					+
Железо												
общее			+			+	+	+	+			
закисное			+**			+	+					
Марганец			+				+					
Углекислота												
свободная	+		+			+	+		+	+	+	
агрессивная			+				+		+	+		
Кислород	+	+	+				+		+	+	+	
Сероводород	+		+			+	+				+	
Жесткость												
общая			+**	+			+	+	+	+	+	
карбонатная			+	+			+	+	+			
Щелочность	+	+	+	+			+	+				+
Медь			+				+					
Цинк			+				+					
Мышьяк			+				+					
Свинец			+				+					
Окисляемость			+			+	+	+	+	+	+	
Минерализация	+	+	+		+	+	+		+	+	+	+

* В подземных водах определяются очень редко.

** В водах рек определяются очень редко.

3.3.4. Расчет эквивалентных концентраций ионов в воде и проверка результатов анализа

Для проверки солевого состава природной воды результаты анализа пересчитывают в миллиграмм-эквиваленты на литр (см. п. 3.3.4.1). В этом случае сумма концентраций растворенных в воде катионов должна равняться сумме концентраций растворенных в воде анионов:

$$\frac{Ca^{2+}}{20{,}04}+\frac{Mg^{2+}}{12{,}16}+\frac{Na^{+}}{23{,}0}+\frac{K^{+}}{39{,}0}+\dots=\frac{SO_4^{2-}}{48{,}03}+\frac{Cl^{-}}{35{,}46}+\frac{HCO_3^{-}}{61{,}03}+\frac{SiO_3^{2-}}{38{,}03}+\dots$$

В этом балансовом уравнении необходимо учитывать содержание всех ионов, концентрации которых превышает 0,01 мг · экв/л. Хорошо выполненным считается анализ при расхождении между суммами в правой и левой частях уравнения $\pm 1\%$; вполне допустимым — при расхождении ± 2—3% (при малой минерализации). При погрешности, превышающей 5%, а при значительной минерализации — 3%, анализ следует считать неточным. Погрешность анализа рассчитывается по формуле

$$X=\frac{\sum_а-\sum_к}{\sum_а+\sum_к}100,$$

где $\sum_а$ — сумма эквивалентных концентраций анионов; $\sum_к$ — сумма эквивалентных концентраций катионов.

Очень часто при анализах содержание Na^+ и K^+ не определяется, а вычисляется как разность $\sum_а$ и $\sum_к$. Полученный результат наименее точный, так как в нем суммируются погрешности других определений. При пересчете эквивалентной концентрации суммы щелочных металлов на концентрацию в миллиграммах на литр рекомендуется полученный результат умножать на эмпирический коэффициент, равный, по П. А. Кашинскому, 25 для пресных вод и 24 — для минерализованных. Если $\sum_а < \sum_к$, считается, что содержание $Na^+ + K^+$ мало и не выходит за пределы допустимой погрешности.

Для элиминирования минерализации различных по составу вод удобно пользоваться так называемой процент-миллиграмм-эквивалентной (% мг · экв) формой, т. е. содержанием миллиграмм-эквивалентов данного иона в процентах общей суммы ионов, определяемым по формуле

$$\%\ мг\cdot экв=\frac{a}{\sum_а+\sum_к}100,$$

где a — содержание каждого иона, мг · экв/л. В этом случае принимается (в пределах допустимой погрешности), что $\sum_а=\sum_к=50\%$.

При пересчете различных форм отдельных ингредиентов природных вод удобно пользоваться факторами, приведенными в п. 3.3.4.2.

3.3.4.1. Коэффициенты для пересчета концентраций ионов, выраженных в миллиграммах на литр (мг/л), в миллиграмм-эквивалентную (мг·экв/л) концентрацию

Ион	Коэффициент	Ион	Коэффициент	Ион	Коэффициент	Ион	Коэффициент
Ca^{2+}	0,05	Fe^{2+}	0,036	Cl^-	0,028	HCO_3^-	0,016
Mg^{2+}	0,082	Fe^{3+}	0,054	F^-	0,053	SO_4^{2-}	0,021
Na^+	0,043	Mn^{2+}	0,036	Br^-	0,012	SiO_3^{2-}	0,026
K^+	0,026			I^-	0,008		

3.3.4.2. Факторы для пересчета форм определяемых соединений

Полученная форма	Определяемая форма	Множитель
AgCl	Ag^+	0,752 6
	Cl^-	0,247 4
Ag_2S	Ag^+	0,870 6
$Al(C_9H_6ON)_3$ (оксихинолят алюминия)	Al^{3+}	0,058 74
	Al_2O_3	0,110 9
	$Al(OH)_3$	2,2
	$AlCl_3$	0,29
	$Al_2(SO_4)_3$	0,373
Al_2O_3	Al^{3+}	0,529 1
	$Al(OH)_3$	1,530 0
	$AlCl_3$	2,615 5
	$Al_2(SO_4)_3$	3,356 2
$Al_2(SO_4)_3$	Al^{3+}	0,157 7
	Al_2O_3	0,298 0
CO_2	C	0,172 9
	CO_3^{2-}	1,363 6
	HCO_3^-	1,386 3
	$CaCO_3$	2,274 3
	CaO	1,274 3
	$MgCO_3$	1,916 4
	MgO	1,916 1
$CaCO_3$	CO_2	0,439 6
	Ca^{2+}	0,400 5
	CaO	0,560 3
CaO	CO_2	0,784 8
	Ca^{2+}	0,701 47
	$CaCO_3$	1,784 7
	$Ca(HCO_3)_2$	2,892 8
	$CaCl_2$	1,979 2
	$CaSO_4$	2,427 6
Ca^{2+}	$CaCO_3$	2,5
	$Ca(HCO_3)_2$	4,05
	$CaCl_2$	2,774 7
	$CaSO_4$	3,403 5
Cl^-	$CaCl_2$	6,26
	$MgCl_2$	5,370 5
	KCl	2,102 6
	NaCl	1,648 0
Fe_2O_3	Fe^{3+}	0,699 4
	$Fe(OH)_3$	1,338 5
	$FeCl_3$	2,031 6
	$Fe_2(SO_4)_3$	2,504 0
$FeCl_3$	Fe^{3+}	0,344 2
	Fe_2O_3	0,492 2
	$Fe(OH)_3$	0,658 8
$Fe_2(SO_4)_3$	Fe^{3+}	0,279 2
	Fe_2O_3	0,399 2
	$Fe(OH)_3$	0,534 3
$BaSO_4$	H_2SO_4	0,420 2
	SO_4^{2-}	0,411 6
	$CaSO_4$	0,583 3
	$MgSO_4$	0,515 7
	K_2SO_4	0,746 6
	Mg_2SO_4	0,608 6

3.4. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ И ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРИМЕСИ ПРИРОДНЫХ ВОД

3.4.1. Нерастворимые примеси

В поверхностных водах во взвешенном состоянии содержатся нерастворимые и малорастворимые вещества: частицы глины, песка, лесса, илистых веществ, карбонатных соединений, водных оксидов алюминия, железа, марганца, высокомолекулярных органических примесей гумусового происхождения, часто в виде органо-минеральных комплексов. Кроме того, в таких водах содержатся фитопланктон и зоопланктон. Размеры частиц взвешенных веществ находятся в пределах размеров коллоидных и грубодисперсных частиц и определяются в основном скоростью потока воды в источнике.

Удаление из воды основной массы нерастворимых примесей (от грубодисперсных взвесей до микрогетерогенных коллоиднорастворенных веществ и высокомолекулярных гумусовых соединений) является непременным условием подготовки ее для хозяйственно-питьевых и технических целей. При этом улучшаются такие органолептические показатели воды, как мутность и прозрачность.

Содержание взвешенных нерастворимых примесей в воде (мг/дм^3) определяют просасыванием определенного ее объема через плотный бумажный или мембранный фильтр. Существуют визуальные методы определения мут-

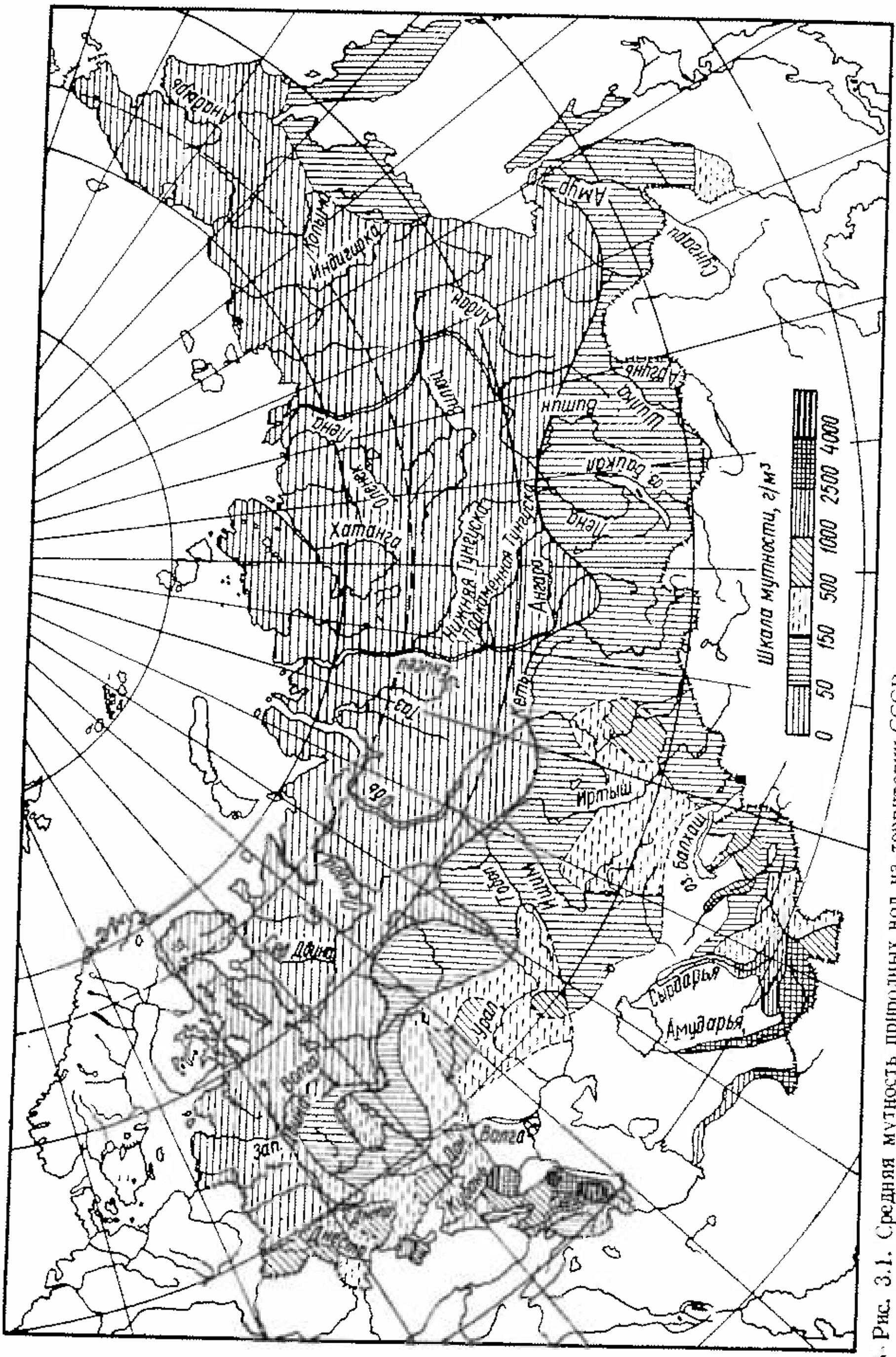


Рис. 3.1. Средняя мутность природных вод на территории СССР.

ности, при которых сравнивают воду с эталонными суспензиями, приготовленными из отмученного каолина, инфузорной земли или трепела. Контролируют также прозрачность (светопропускание) воды измерением высоты ее столба, через который можно читать нормальный типографский шрифт или видеть крест с толщиной линии 1 мм, нанесенный черной краской на белую пластинку, и измерением глубины, на которой становится незаметным белый диск, погружаемый в воду источника.

Концентрация нерастворимых веществ в поверхностных водах достигает иногда больших значений — 3000—5000 и 5000—10 000 мг/л. Обычно же их содержание колеблется от 100 до 1500 мг/л, изменяясь плавно по сезонам года и эпизодически скачкообразно в результате атмосферных осадков и паводков. Лишь для некоторых рек и водоемов мутность в периоды паводков не превышает 10—15 мг/л. Данные о средней мутности природных вод на территории Советского Союза приведены на рис. 3.1.

В технологии обработки воды существенную роль играет не только суммарное количество содержащихся в ней взвешенных веществ, но также их дисперсность, строение, состав и свойства. От физико-химических характеристик нерастворимых примесей в значительной степени зависит оптимальная технологическая схема обработки воды и расход реагентов на их удаление.

3.4.1.1. Размер и гидравлическая крупность частиц в воде

Взвешенные вещества	Размер частиц, мм	Скорость осаждения (гидравлическая крупность), мм/с	Время осаждения частиц на глубину 1 м
Песок			
крупный	1,0	100	10 с
средний	0,5	50	20 с
мелкий	0,1	7	2,5 мин
Ил			
крупный	0,05—0,027	1,7—0,5	10—30 мин
мелкий	0,01—0,005	0,07—0,017	4—18 ч
Глина			
крупная	0,002 7	0,005	2 сут
тонкая	0,001—0,000 5	0,000 7—0,000 17	0,5—2 мес.
Коллоидные частицы	0,000 2—0,000 001	0,000 007	4 года

Скорость осаждения взвешенных веществ, в том числе частиц нешарообразной формы, легко определяемую экспериментально, используют в качестве критерия, характеризующего размер частиц (гидравлическая крупность).

Обычно гетерогенные системы, образованные нерастворимыми в воде примесями, полидисперсны, т. е. содержат частицы, различающиеся размерами или гидравлической крупностью. Для характеристики таких систем на основании результатов дисперсного анализа находят распределение частиц по размерам или массам. Такие кривые (рис. 3.2) имеют максимумы, указывающие на преобладающее содержание в данной системе частиц определенных размеров, причем в одном и том же водоисточнике дисперсность взвешенных веществ может изменяться в 2—3 раза в зависимости от сезона года. Наряду с водоемами и водотоками с относительно крупной взвесью (10—30 мкм) есть источники, в которых нерастворимые примеси образуют высокодисперсные системы, близкие к коллоидным (0,5—1,0 мкм). Вода в них осветляется лишь после отстаивания в течение нескольких месяцев.

В современных автоматических приборах для контроля мутности воды применяются турбидиметрические и нефелометрические (тиндалеметрические)

методы, дающие интегральную характеристику содержания взвешенных веществ в воде. С помощью таких приборов можно определить мутность воды в пределах 0,1—500 мг/л. Для определения в природных водах числа взвешенных частиц используют поточно-ультрамикроскопический метод подсчета их в единице объема исследуемой воды. Перспективными являются также кондуктометрический метод дисперсионного анализа и метод малых углов при фотометрических измерениях, позволяющий находить распределение частиц по массам или размерам.

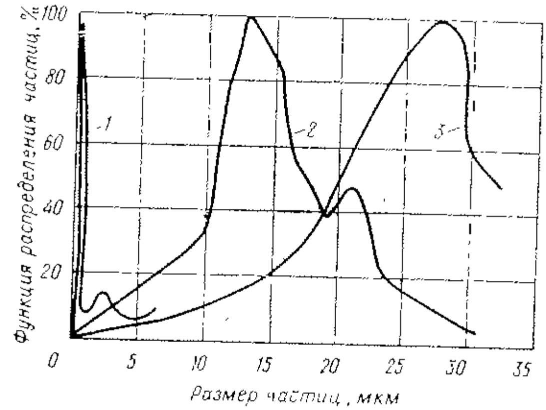


Рис. 3.2. Распределение взвешенных частиц по размерам в природных водах:
1 — р. Ирши; 2 — р. Москвы в весенний паводок; 3 — р. Москвы в летнюю межень.

3.4.1.2. Свойства и фазовый состав нерастворимых примесей

Взвешенные в воде минеральные вещества обычно содержат легкоподвижные обменные катионы, способные в результате диссоциации ионогенных групп образовывать вокруг частиц диффузионные оболочки. Вследствие этого поверхность частиц таких взвесей заряжена всегда отрицательно. Электростатическое состояние межфазной поверхности в дисперсных системах обычно характеризуют величиной ζ-потенциала, определяемого по результатам электрокинетических измерений. При значениях его выше 30 мВ коллоидные системы, как правило, устойчивы, так как энергия отталкивания, возникающая между частицами вследствие деформации диффузных электрических слоев в достаточно узком зазоре между ними, и соответствующее ей расклинивающее давление препятствуют укрупнению дисперсной фазы в результате слипания частиц. В природных водах ζ-потенциал взвешенных частиц значительно ниже этой критической величины, и, следовательно, не определяет их агрегатную устойчивость. Более вероятным ее объяснением является наличие на поверхности

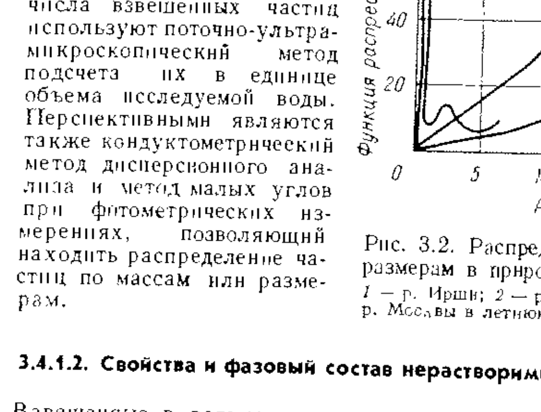


Рис. 3.3. Фазовый состав взвешенных веществ:
а — искусственные смеси: 1 — разбавитель; 2 — суспензии гидроксида железа; 3 — суспензия карбоната кальция; 4 — суспензия каолина; 5 — суспензия смеси всех примесей; 6 — суспензия смесей без карбонатов при pH 3; 7 — суспензия смеси без карбонатов и гидроксидов при pH 1,2; б — воды Тонлесского моря: 1 — разбавитель; 2 — разбавленная проба воды; 3 — то же при pH 3,5; 4 — то же при pH 1,2.

частиц стабилизирующих слоев различного происхождения (гидратных оболочек, органо-минеральных комплексов и др.).

Сведения о фазовом составе нерастворимых примесей можно получить, основываясь на свойствах различных компонентов суспензий природных веществ менять свою растворимость в дисперсной среде в зависимости от ее активной реакции — pH. Известно, что труднорастворимые в воде карбонаты щелочноземельных металлов растворяются при значениях pH среды 4—4,5; растворение гидроксидов железа происходит при pH 2—3. На рис. 3.3, *а* изображены экспериментально полученные гистограммы фазового распределения нерастворимых в воде веществ до и после изменения pH дисперсионной среды. Изменение концентрации частиц в суспензии контролировалось фотоэлектронным поточным ультрамикроскопом. Проверке подвергались как суспензии отдельных компонентов, присутствие которых возможно в природной воде (карбоната кальция, гидроксида железа, глинистых веществ), так и смеси имитаторов нерастворимых примесей. Попутно установлено, что для полного растворения гидроксида железа необходимо понижать pH среды до 1,2. Рис. 3.3, *б* иллюстрирует изменение частичной концентрации взвешенных веществ в подкисленных пробах воды Тбилисского моря, являющегося источником водоснабжения Самгорской водопроводной станции. После растворения карбонатов в пробе дальнейшее снижение pH не привело к изменению концентрации частиц, что обусловлено, как показал контрольный химический анализ, отсутствием нерастворимой фазы гидроксида железа среди взвешенных в воде веществ. Предложенную препаративную экспресс-методику определения фазового состава взвешенных веществ в природной воде целесообразно рекомендовать для характеристики нерастворимых примесей и в других источниках; изменение мутности воды при подкислении можно контролировать любым фотометрическим прибором.

3.4.2. Высокомолекулярные гумусовые вещества

Поверхностные воды очень часто окрашены в желтовато-коричневые тона. Этот цвет обусловлен в основном высокомолекулярными гумусовыми веществами, которые вымываются из окружающих почв, поступают из торфяных болот и образуются вследствие развития растительности в водоемах и водотоках. Интенсивность цвета и его спектральная характеристика зависят от концентрации и состава водного гумуса.

Содержание окрашенных примесей в природной воде характеризуют общим термином — цветность воды. Этот органолептический показатель определяют, сравнивая профильтрованную или центрифугированную анализируемую воду с эталонными растворами.

Косвенно о суммарном наличии органических веществ судят по окисляемости воды, которая выражается в миллиграммах кислорода, необходимого для окисления органических примесей в 1 л исследуемой воды. Другим косвенным критерием служит уменьшение содержания растворенного в воде кислорода после ее 5-суточного хранения (биохимическое потребление кислорода — $БПК_5$). Обычно окисляемость воды определяют по результатам титрования перманганатом калия (перманганатная окисляемость — ПО); при этом окисляется лишь около 50% органических веществ. Наиболее полное окисление (90—95%) достигается в случае применения дихромата калия (бихроматная окисляемость — БО). Этот показатель иногда называют химическим потреблением кислорода (ХПК).

Количество органических примесей определяют также по потере при прокаливании массы сухого остатка, образующегося после выпаривания определенного объема исследуемой воды.

Как правило, цветность воды поверхностных источников изменяется по сезонам года, достигая максимальных значений в периоды паводков. Одновременно снижаются солесодержание и щелочность в результате попадания

в них талых вод, содержащих органические вещества. В ряде случаев наблюдается также изменение колористических характеристик окрашивающих воду примесей, что затрудняет проведение определений при сравнении с эталонными растворами и согласование результатов визуальных и инструментальных измерений. Это связано с колебанием состава окрашенных гумусовых веществ, обусловливающих цветность воды. Одновременно изменяются и технологические свойства этих примесей — адсорбируемость гидроксидами алюминия и железа, обесцвечивание окислителями и др. Поэтому для разработки условий оптимизации химико-технологических процессов обработки природных вод необходима расшифровка суммарного показателя — цветности воды.

3.4.2.1. Разделение водного гумуса на фракции

Методика химического разделения гумусовых веществ наиболее полно разработана в почвоведении. Примерная схема выделения этих веществ из почвы и разделения их на фракции приведена ниже.

Почва

↓

Разрушение карбонатов 0,5 н. раствором HCl

↓

Декальцирование 0,05 н. раствором HCl или H_2SO_4

↓

Обработка слабым раствором NaOH или NH_4OH → Остаток — нерастворимые гумусовые вещества

↓

Раствор — подкисление HCl или H_2SO_4 до значения pH 2,8

↓ (левая ветвь)

Раствор — фульвокислоты

↓

Адсорбция на активированном угле

↓

Элюирование 0,2 н. раствором NaOH

↓

Электродиализ

↓ (правая ветвь)

Осадок — гуминовые кислоты

↓

Диализ или электродиализ

↓

Экстракция спиртом — гиматомелановые кислоты

Гуминовые кислоты содержат в своей основе ароматические кольца изо- и гетероциклического строения. Исследование функциональных групп гуминовых кислот, выделенных из почв и торфа, показало, что в их составе имеются карбоксильные и фенолгидроксильные группы, обусловливающие их кислотные свойства. Это позволяет рассматривать их как природные полиоксикислоты.

Фульвокислоты, названные так по их желтой окраске, представляют собой группу близких по строению органических соединений. В отличие от гуминовых кислот ароматическая часть в них выражена слабо — в молекулах преобладают боковые связи. Они также содержат карбоксильные и фенолгидроксильные функциональные группы, придающие им кислотные свойства; соединения эти более диссоциированы. Большинство исследователей считают, что фульвокислоты представляют собой высокомолекулярные оксикарбоновые азотсодержащие кислоты, хорошорастворимые в воде и минеральных кислотах.

Содержание гумусовых веществ в природных водах колеблется от нескольких до десятков миллиграммов в литре. При изучении водного гумуса обычно применяется методика разделения, аналогичная применяемой при анализе почв. Фильтрованием или центрифугированием выделяется группа

органо-минеральных взвесей, подкислением фильтрата осаждаются гуминовые кислоты, а в растворе остается фракция фульвокислот. В связи с тем что фульвокислоты обычно составляют основную массу органических примесей воды, эту фракцию часто разделяют на креновые и апокреновые кислоты, используя различную растворимость их бариевых солей.

Креновая кислота представляет собой наименее окисленные формы гумусовых веществ. Ее растворы имеют слабо-желтую окраску; бариевые соли растворимы в воде.

Апокреновая кислота — это смесь более окисленных гумусовых соединений. Окраска ее растворов — от желтой до розоватой, бариевые соли нерастворимы в воде.

В большинстве поверхностных вод гуминовые кислоты обусловливают не более 4—15% их цветности. Остальную массу окрашенных органических примесей составляют фульвокислоты, причем в ряде случаев (например, в воде р. Невы) фракция низкоокисленных и плохо сорбирующихся креновых кислот доходит до 90%. В истинно растворенном состоянии находятся фульвокислоты и их соли; коллоидные растворы образуют гуминовые кислоты, их кислые соли щелочных и все соли щелочноземельных металлов. Соотношение отдельных групп гумусовых веществ меняется для разных водных источников и в одном и том же водоеме или водотоке колеблется по сезонам года.

3.4.2.2. Качественная характеристика окрашенных органических примесей и их свойства

Для качественной характеристики окрашенных органических примесей природных вод используют различного рода расчетные критерии, в частности легко определяемый коэффициент цветности — отношение цветности в градусах условной шкалы к окисляемости в миллиграммах кислорода на 1 л воды. Увеличение или уменьшение отношения ПО/БО свидетельствует об относительном возрастании содержания в воде соответственно гумусовых веществ или веществ негумусового происхождения в общем количестве органических соединений. Отношение $БПК_5$ к кислороду окисляемости указывает на биохимическую устойчивость гумусовых веществ и других органических соединений. Перспективна также качественная характеристика органических примесей воды по численному значению отношений $О_{окисл}/С_{орг.в}$, C/N, C/P и др. Установлено, что для цветных вод болотного типа $О_{окисл}/С_{орг.в}$ больше единицы, а для вод, богатых органическими веществами планктонного происхождения, — меньше единицы.

Определение углерода органических веществ очень важно для установления последних критериев и общего содержания органических примесей в воде. Методики прямого определения этого показателя основаны на измерении количества углекислого газа, выделяющегося при полном окислении органических соединений. В некоторых исследованиях показано, что цветность 1 град обусловливается следующим количеством гумусовых кислот в пересчете на содержащийся в них углерод: креновых — 1,5, апокреновых — 0,6, гуминовых — 0,03 мг/л. Сопоставив эти данные, можно заключить, что при поверхностном стоке в период паводков вода обогащается соединениями гуминовых и апокреновых кислот, а при грунтовом питании (зима, межень) в ней возрастает содержание кренатов.

В поверхностных водоемах и водотоках с увеличением жесткости воды, а в гидрокарбонатных водах — щелочности цветность обычно уменьшается. Мягкие природные воды с небольшой щелочностью, как правило, всегда высокоцветные.

Присутствующие в природной воде высокомолекулярные гумусовые соединения содержат ионогенные группы, способные взаимодействовать с ионами, находящимися в водной среде. Наибольший интерес представляет

ях реакционная способность с ионами кальция и магния, обусловливающими жесткость воды. На основании опытных данных можно составить следующий ряд растворимости кальциевых и магниевых солей гуминовых кислот: кренаты > апокренаты > гуматы желтые > гуматы бурые > гуматы серые. Растворимость соединений подобного типа уменьшается с удлинением углеводородных цепочек или увеличением числа сконденсированных ароматических ядер.

Таким образом, с увеличением концентрации ионов щелочноземельных металлов в воде, т. е. с увеличением ее жесткости, содержание окрашенных гумиповых веществ, обусловливающих цветность воды, должно снижаться. В гидрокарбонатных водах типа днепровской жесткость в основном карбонатная и определяется щелочностью воды. Результаты многих измерений наглядно иллюстрируют снижение цветности такой воды с увеличением ее щелочности. Широкая полоса экспериментальных данных на рис. 3.4 ограничивается двумя кривыми, одна из которых асимптотически сближается с координатными осями, а другая несколько смещена. Для этих граничных кривых выведены эмпирические экспоненциальные зависимости между цветностью и щелочностью воды:

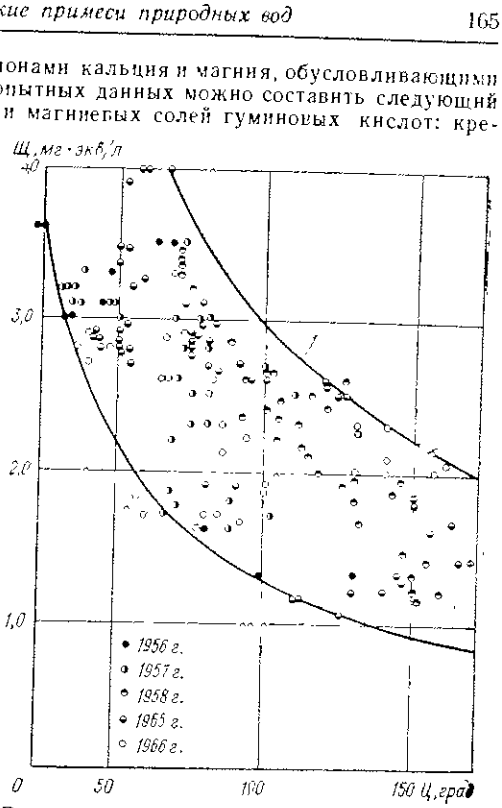


Рис. 3.4. Зависимость цветности от щелочности для воды р. Днепра:
1, 2 — граничные кривые.

$$Ц = 400 \cdot 10^{-0,2Щ} = 400e^{-0,5Щ} \quad \text{(1-я кривая)};$$

$$Ц = 250 \cdot 10^{-0,3Щ} = 250e^{-0,7Щ} \quad \text{(2-я кривая)}.$$

Следует отметить, что они очень сходны с математическим выражением закона Бугера — Бера, если принять, что цветность характеризует интенсивность прошедших через природную воду световых лучей I при толщине слоя $l = 1$, щелочность воды символизирует концентрацию C ионов щелочноземельных металлов, соответствующую растворимости их гуматов и фульватов. Разные коэффициенты перед экспонентой и в показателе, очевидно, учитывают изменение спектральных характеристик этих примесей.

3.4.2.3. Спектральная характеристика водного гумуса

Спектр поглощения является индивидуальной физико-химической характеристикой каждого вещества. Количественный анализ растворов окрашенных веществ базируется на использовании закона Бугера — Бера. Оптическую плотность растворов определяют в видимой области спектра, в полосе максимума поглощения. График зависимости оптической плотности от кон-

центрации вещества в растворе всегда представляет собой прямую линию, проходящую через начало координат. Закон справедлив для монохроматического излучения в средах с постоянным преломлением для веществ, с изменением концентрации которых в растворе не протекают процессы полимеризации, конденсации, гидролиза, диссоциации и др.

Спектры поглощения окрашенных природных вод представляют собой монотонно убывающие кривые в области длин волн 220—700 нм. Такой сплошной спектр, наблюдаемый у окрашивающих воду примесей, характерен для являющихся сополимерами веществ, в процессе образования макромолекул которых возникает несколько изолированных хромофорных систем. Спектр этих веществ является суммой спектров поглощения отдельных хромофорных систем. Можно предположить, что окрашенные примеси представляют собой многоядерные ароматические группировки, фенольная природа которых подтверждается возрастанием интенсивности окраски водных гуматов в щелочной среде. Одновременно с изменением цветности воды при подкислении или подщелачивании последней происходит также изменение спектральной характеристики окрашивающих ее примесей. Это связано с увеличением или уменьшением диссоциации функциональных групп высокомолекулярных гумусовых веществ при различных pH среды. Имеются данные о резком скачке цветности в области pH 3—5, что, по-видимому, объясняется образованием недиссоциированной гуминовой кислоты при подщелачивании или ее ассоциатов при подкислении воды.

Крутизна спада кривых зависимости оптической плотности от содержания примесей меняется в зависимости от сезона года и типа водоема или водотока. При этом отношение D_{472}/D_{664} (D — оптическая плотность), характеризующее крутизну спада монотонно убывающих кривых, для присутствующих в водах гумусовых веществ составляет 5,3—6,6 для Волги, 4 для Шексны, 8 для Ковжи, 3—12 (в зависимости от сезона года) для Днепра. Установлено, что увеличение поглощения природных вод в длинноволновой области спектра и соответственно уменьшение приведенного отношения оптических плотностей связано с увеличением содержания в окрашивающих примесях веществ типа апокреновых и затем гуминовых кислот, а не кренатов, которые, наоборот, характеризуются малым поглощением в длинноволновой области и большим значением отношения оптических плотностей. Все это создает значительные осложнения при инструментальном определении интенсивности окраски природных вод с использованием монохроматических источников излучения.

При визуальном измерении цветности воды ее можно рассматривать как своеобразный светофильтр, изменяющий спектральную характеристику белого дневного света, при котором обычно проводятся определения. Поэтому для согласования результатов инструментальных измерений и визуальных определений цветности природных вод применимы зависимости, используемые в светотехнике. Основные из них — выражения для коэффициента пропускания эффективного потока светофильтра

$$\tau_э = \frac{\int \varphi(\lambda)\,\tau(\lambda)\,g(\lambda)\,d\lambda}{\int \varphi(\lambda)\,g(\lambda)\,d\lambda} = \frac{\int \varphi(\lambda)\,\tau(\lambda)\,k(\lambda)\,d\lambda}{\int \varphi(\lambda)\,k(\lambda)\,d\lambda}$$

и эффективной оптической плотности светофильтра

$$D_э = \lg\frac{1}{\tau_э} = \lg\frac{\int \varphi(\lambda)\,k(\lambda)\,d\lambda}{\int \varphi(\lambda)\,k(\lambda)\,\tau(\lambda)\,d\lambda},$$

где $\varphi(\lambda)$ — функция относительной спектральной интенсивности источника излучения; $g(\lambda)$ — функция спектральной чувствительности приемника;

$k(\lambda)$ — функция относительной спектральной чувствительности приемника; $\tau(\lambda)$ — функция коэффициента спектрального пропускания света слоем вещества толщиной l.

С учетом результатов систематических спектрометрических измерений оптической плотности центрифугированной днепровской воды, а также выражения для коэффициента пропускания эффективного потока светофильтра произведено сопоставление результатов инструментальных и визуальных измерений. На цветовой диаграмме xyz, рекомендованной Международным комитетом по освещенности для источника белого света, нанесены величины $\tau_э$ (%), вычисленные с использованием экспериментальных данных (рис 3.5, *а*). Этот способ позволяет обозначить спектральные кривые цветности днепровской воды и вод других источников в разные сезоны года в виде отдельных точек на поле диаграммы.

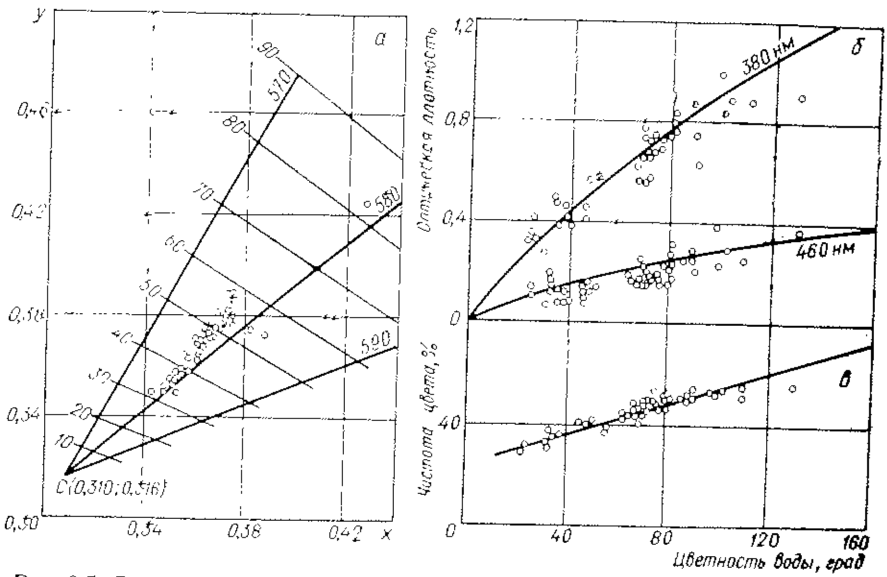


Рис. 3.5. Расположение на колористической диаграмме МКО данных спектрофотометрических измерений цветности воды (*а*) и сравнение ее с оптической плотностью воды при длине волны 380—460 нм (*б*) и с данными чистоты цвета, полученными по диаграмме МКО (*в*).

Как видно из рис. 3.5, *б*, зависимость между оптической плотностью, определявшейся при длинах волн 380—460 нм, и цветностью воды нелинейная, что объясняется изменением спектральной характеристики окрашенных органических веществ, присутствующих в природной воде в разные сезоны года. В случае использования в качестве критерия чистоты цветового излучения наблюдается линейная связь его с цветностью воды, определяемой визуально.

3.4.3. Молекулярнорастворенные органические вещества

Наряду с нерастворимыми примесями и интенсивно окрашенными гумусовыми веществами в природных водах содержатся также бесцветные низкомолекулярные органические соединения.

В воде хорошо растворимы низкомолекулярные органические вещества, в молекулах которых имеются полярные группы: алифатические аминокислоты, пиридин и его гомологи, сульфокислоты, углеводы (моно-, ди- и трисахариды), фенолы (в том числе многоатомные), хинолин и его гомологи, низшие алифатические карбоновые кислоты (одно-, двух- и многоосновные) и их галогензамещенные, кетокислоты, кетоны и их галогензамещенные, соли органических кислот (аммонийные и щелочных металлов) и оснований (солянокислые).

В результате жизнедеятельности населяющих поверхностные источники микроорганизмов в воду попадают ацетон, спирты, эфирные масла, углеводы, аминокислоты, фенолы, органические кислоты (щавелевая, лимонная, винная, янтарная), вещества типа липоидов, альдегиды.

В водоемы и водотоки попадает очень много органических веществ с бытовыми стоками и синтетических соединений с промышленными сточными водами, а также в результате смыва их с обрабатываемых химикатами полей. Обычно эти органические вещества находятся в воде в молекулярно-растворенном или слабодиссоциированном состоянии. Окисляемость и БПК природных вод при попадании в них органических веществ обычно увеличиваются.

Однако при одновременном попадании в воду органических веществ и токсических соединений (ионов цветных металлов, пестицидов, фенолов и др.), угнетающих деятельность микрофлоры, наблюдается повышение только окисляемости (БПК не меняется или уменьшается).

3.4.3.1. Вещества, обусловливающие привкусы и запахи воды

Привкусы и запахи, характерные для воды природных источников, появляются часто вследствие естественного или искусственного загрязнения.

Различают четыре основных вкуса воды: соленый, горький, сладкий и кислый. Все остальные многочисленные оттенки вкусовых ощущений складываются из основных и называются привкусами. Наиболее распространенный соленый вкус воды в большинстве случаев обусловлен растворенным в ней хлоридом натрия, горький — сульфатом магния; кислый вкус имеют минеральные воды, содержащие избыток растворенной углекислоты; чернильный и железистый привкус воде придают растворенные в ней соли железа и марганца, щелочной — сода, поташ и щелочи, вяжущий — сульфат кальция. Порог вкусового восприятия солевых добавок к воде характеризуется следующими концентрациями (мг/л): $NaCl$ — 165; $CaCl_2$ — 470; $MgCl_2$ — 135; $MnCl_2$ — 1,8; $FeCl_2$ — 0,35; $MgSO_4$ — 250; $CaSO_4$ — 70; $MnSO_4$ — 15,7; $FeSO_4$ — 1,6; $NaHCO_3$ — 450. По силе воздействия на органы вкуса ионы одновалентных и двухвалентных металлов и аммония располагаются в следующие ряды: $NH_4^+ > Na^+ > K^+$; $Fe^{2+} > Mn^{2+} > Mg^{2+} > Ca^{2+}$, анионы — в ряд: $OH^- > NO_3^- > Cl^- > HCO_3^- > SO_4^{2-}$. Ухудшение вкусовых качеств воды могут вызывать и присутствующие в воде органические вещества. Однако в данном случае чаще вкус маскируется доминирующим их запахом.

Запахи воды обычно разделяют на две группы: запахи естественного происхождения, обусловленные продуктами жизнедеятельности и распада различных организмов, и запахи искусственного происхождения, возникающие при спуске в водоем промышленных сточных вод. Характеристику запахов дают описательно: землистый, гнилостный, рыбный, аптечный, запах нефтепродуктов, камфорный, фенольный, хлорфенольный, хлорный и т. д.

Высшая водная растительность (роголистник, кладофера, стрелолист, ряска, камыш и др.) придает воде болотный, рыбный запахи, запахи свежей и разложившейся зелени, мокрой соломы и др. Причиной появления у воды землистого запаха являются в основном актиномицеты. Наиболее

значительное ухудшение органолептических показателей воды наблюдается при массовом развитии в ней водорослей. Они придают воде землистый, рыбный, плесневый, зловонный, затхлый и другие запахи. При развитии в воде бактерий она приобретает гнилостный, землистый, затхлый, ароматический (приятный и неприятный), кислый запахи, а также запахи, сходные с запахом бензина, спирта, аммиака и др.

При загрязнении воды промышленными стоками в большинстве случаев заметное ухудшение вкусовых качеств и запахов воды происходит при весьма незначительном содержании в ней органических примесей. Иногда эти количества значительно меньше концентрации очень трудно растворимых веществ (1 часть на более чем 1 000 000 частей воды). Например, хлорфенол обнаруживается на вкус при концентрации 0,000 004 мг/л, что примерно соответствует одной его молекуле на 10^{12} не имеющих запаха и вкуса молекул воды.

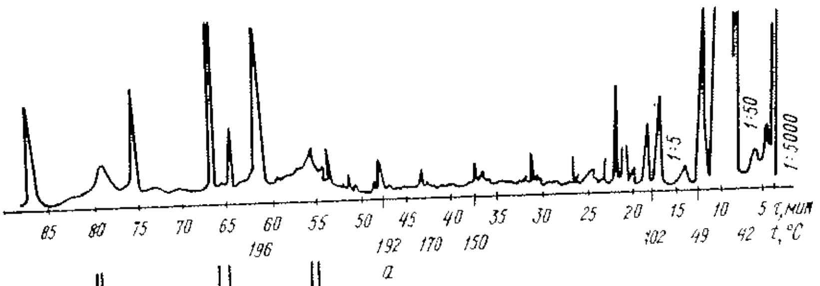
3.4.3.2. Идентификация веществ, обусловливающих привкусы и запахи

При разработке инструментальных методик определения веществ, обусловливающих привкусы и запахи природных вод, исследователи испытывают значительные трудности. В ряде случаев количества определяемых примесей ниже порога чувствительности наиболее совершенных из существующих приборов. Содержание многих органических соединений в воде не должно превышать 10^{-6}—10^{-7} (пестицидов 10^{-8}—10^{-9}) моля в 1 л, и поэтому часто перед началом анализа воды на примеси их необходимо концентрировать. Некоторые исследователи основное внимание уделяют совершенствованию существующих методик органолептического контроля привкусов и запахов. Установлено влияние различных факторов на воспроизводимость результатов определений, решены методологические вопросы их проведения и выбраны условия, ограничивающие субъективность суждений дегустаторов. Разработан также ряд приборов простых конструкций для оперативного контроля.

Для извлечения смеси появляющихся в природных водах органических веществ естественного и искусственного происхождения применяются экстракция, дистилляция или отгонка с водяным паром с последующей экстракцией, адсорбция активированным углем и элюирование растворителями, выдувание инертными газами с конденсацией летучих соединений в ловушке, охлаждаемой твердой углекислотой или жидким азотом. Как правило, выделенные из воды или культур микроорганизмов органические соединения подвергают групповому разделению на фенольную, основную, кислотную, нейтральную и амфотерную фракции с последующим их исследованием с помощью хроматографии, капельных реакций, ультрафиолетовой (УФС) и инфракрасной (ИКС) спектроскопии, ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), масс-спектрометрии (МС) и других методов.

С развитием газожидкостной хроматографии (ГЖХ) перед исследователями привкусов и запахов открылись большие возможности. Особенно перспективно ее использование для исследования смесей летучих органических веществ, анализ которых является весьма трудоемким. От других методик контроля запаха этот метод отличается своей чувствительностью (10^{-4} — 10^{-8}%) и, что особенно важно, возможностью выделять отдельные ингредиенты, обусловливающие запахи природных вод. Последующая идентификация их состава и свойств разрешает отказаться от сугубо эмпирического подбора дезодорирующих средств и создает предпосылки для разработки научно обоснованной технологии обработки воды.

С помощью методов ГЖХ, УФС, ИКС и ЯМР в последние годы из концентратов культур актиномицетов выделены и идентифицированы такие вещества, как геосмин (придает воде землистый запах), борнан (камфорный запах), муцидон (затхлый запах).



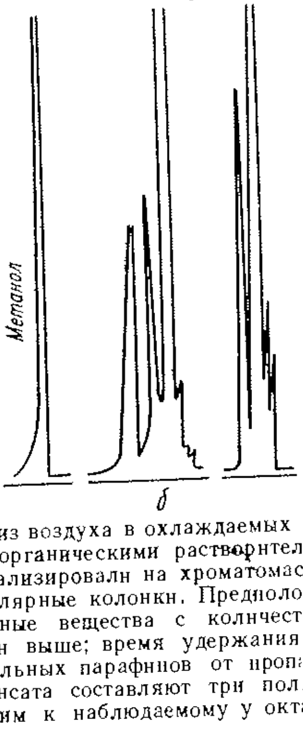


Рис. 3.6. Хроматограмма веществ, экстрагированных из культуры сине-зеленых водорослей (*а*) и летучих веществ, выделенных при выдувании и поглощенных метанолом (*б*):

τ — время от начала ввода пробы; *t* — температура колонки.

В экстракте культур сине-зеленых водорослей с помощью ГЖХ на капиллярных колонках и пламенно-ионизационном детекторе обнаружено до 50 видов различных соединений (рис. 3.6). Из них сравнительно легколетучими оказались три вещества.

В аналогичных работах летучие вещества культур актиномицетов и двух видов водорослей конденсировали из воздуха в охлаждаемых ловушках (—196° С); отгоны также поглощали органическими растворителями (бензолом, ацетоном, метанолом). Пробы анализировали на хроматомасс-спектрометре, используя для разделения капиллярные колонки. Предположено, что в состав летучих веществ входят полярные вещества с количеством углеродных атомов от 3 до 9 и т. кип. 48° С и выше; время удержания их примерно равно времени удержания нормальных парафинов от пропана до нонана, причем 70% общего объема конденсата составляют три полярных вещества с временем удержания, близким к наблюдаемому у октана.

3.4.3.3. Предельно допустимые концентрации (ПДК) некоторых органических соединений в воде по органолептическим показателям вредности

Соединение	ПДК, мг/л	ПДК, моль/л	Соединение	ПДК, мг/л	ПДК, моль/л
изо-Амиловый спирт	0,2	$2{,}3\cdot10^{-6}$	Дивинил	0,009	$1{,}7\cdot10^{-7}$
н-Амиловый спирт (1-пентанол)	0,04	$4{,}5\cdot10^{-7}$	Динитротолуол	1,0	$5{,}5\cdot10^{-6}$
Бутиловый спирт (1-бутанол)	1,0	$1{,}3\cdot10^{-5}$	Дихлорбутен	0,05	$4{,}1\cdot10^{-7}$
			1,2-Дихлорэтан	2,0	$2{,}0\cdot10^{-5}$
			Диэтиловый эфир	0,16	$2{,}2\cdot10^{-6}$

Продолжение

Соединение	ПДК, мг/л	ПДК, моль/л	Соединение	ПДК, мг/л	ПДК, моль/л
Изопрен	0,05	$7{,}4\cdot10^{-8}$	Стирол	0,1	$9{,}6\cdot10^{-7}$
Камфора	0,4	$2{,}6\cdot10^{-6}$	Тетранитрометан	0,5	$2{,}5\cdot10^{-6}$
Ксилолы	0,05	$4{,}7\cdot10^{-7}$	Тетрахлорэтан	0,01	$6{,}0\cdot10^{-8}$
Метилэтилкетон	1,0	$1{,}4\cdot10^{-5}$	Тимол	0,05	$3{,}7\cdot10^{-7}$
Нитроформ	0,01	$6{,}6\cdot10^{-6}$	Толуол	0,5	$3{,}1\cdot10^{-6}$
Нитрохлорбензол	0,3	$1{,}9\cdot10^{-6}$	Трикрезол	0,0025	$7{,}7\cdot10^{-9}$
Нитроциклогексан	0,1	$8{,}8\cdot10^{-7}$	Трихлорэтилен	0,5	$3{,}8\cdot10^{-6}$
Октиловый спирт (1-октанол)	0,2	$1{,}5\cdot10^{-6}$	Фенол	0,001	$1{,}1\cdot10^{-8}$
Пентахлорфенол	0,2	$3{,}8\cdot10^{-7}$	Хлорированные бензолы		
Пикриновая кислота	0,5	$2{,}2\cdot10^{-6}$	дихлорбензол	0,3	$2{,}0\cdot10^{-6}$
Пестициды			трихлорбензол	0,03	$1{,}6\cdot10^{-7}$
гексахлоран	0,02	$6{,}9\cdot10^{-8}$	гексахлорбензол	0,05	$1{,}8\cdot10^{-7}$
гексахлорбутадиен	0,01	$3{,}8\cdot10^{-8}$	Хлорнитрозоциклогексан	0,005	$3{,}4\cdot10^{-8}$
ДДТ	0,2	$5{,}6\cdot10^{-7}$	Хлоропрен	0,1	$1{,}2\cdot10^{-6}$
карбофос	0,05	$1{,}5\cdot10^{-7}$	Хлорциклогексан	0,05	$4{,}2\cdot10^{-7}$
меркаптофос	0,01	$3{,}9\cdot10^{-8}$	Циклогексанон	1,0	$1{,}0\cdot10^{-5}$
метафос	0,02	$7{,}6\cdot10^{-8}$	Четыреххлористый углерод	5,0	$3{,}2\cdot10^{-6}$
тиофос	0,003	$1{,}0\cdot10^{-8}$	Этилбензол	0,01	$9{,}4\cdot10^{-8}$
хлорофос	0,05	$1{,}9\cdot10^{-7}$			
Сероуглерод	1,0	$1{,}3\cdot10^{-5}$			

3.4.4. Растворенные газы и электролиты

Как правило, хорошо растворимы в воде только те газы, которые вступают с ней в химическое взаимодействие. К ним относятся аммиак, углекислый газ, сероводород. Значительно меньше растворимы в воде азот, кислород, инертные газы, метан и др. Содержание первых трех газов, а также углекислого газа в водах открытых водоемов зависит от их парциального давления в воздухе (см. п. 2.4.6.2).

Из неорганических соединений в воде растворимы большинство солей кислот и оснований. Растворы этих веществ являются электролитами. В наибольших количествах в природных водах содержатся гидрокарбонаты; хлориды и сульфаты щелочноземельных и щелочных металлов; в меньших — их нитраты, нитриты, силикаты, фториды, фосфаты и соли других кислот.

3.4.4.1. Растворенные газы

Из растворенных в природной воде газов наибольшее значение имеют кислород, аммиак, сероводород и углекислый газ. Присутствующий в воде кислород создает условия для биологического самоочищения водоемов и водотоков. Углекислый газ в сочетании с гидрокарбонатами обусловливает буферную емкость воды. Содержащийся в воде аммиак существенно влияет на технологию хлорирования воды, одновременно свидетельствуя о возможном ее загрязнении. Сероводород, образующийся в результате протекания в источнике анаэробных биологических процессов, значительно ухудшает органолептические показатели воды. Содержание в воде основных компонентов воздуха (азота, кислорода, углекислого газа) находится в равновесии с окружающей средой (см. п. 2.4.6.2). Для кислорода составлены также специальные океанологические таблицы, в которых приведена его растворимость при разных температурах и значениях солености при нормальном атмосферном

давлении. В поверхностных источниках концентрация кислорода и углекислого газа подвержена значительным колебаниям в связи с фотосинтезом водных растений, в результате которого продуцируется кислород и расходуется углекислый газ, а также потреблением кислорода и выделением углекислоты в процессе дыхания населяющих водоемы организмов (рыб, планктона). При загрязнении водоемов и водотоков легкоокисляющимися веществами содержание кислорода в воде резко снижается. В подземных водах содержание кислорода незначительное или он вовсе отсутствует, а содержание углекислого газа достигает иногда больших значений (минеральные воды).

Для кислорода приняты: абсолютная форма выражения его концентрации в воде (мг/л или, для морей, мл/л) и относительное его содержание (% нормальной величины растворимости кислорода при данной температуре, давлении и минерализации); относительное содержание вычисляется по формуле

$$\%O_2 = \frac{a \cdot 100 \cdot 760}{Np},$$

где a — количество кислорода по анализу; N — нормальная растворимость кислорода (берется из таблиц); p — давление. Иногда приводится процент отклонения от нормального содержания, например 80% насыщения изображают как —20%, а 110% — как +10%. Кроме этих так называемых актуальных процентов и актуальных отклонений для озер рекомендованы «абсолютно нормальные проценты», «абсолютно нормальные уклонения», рассчитанные по отношению к растворимости кислорода при 4° С. Эта температура принята в связи с тем, что при ней происходит весенняя и осенняя циркуляция воды в водоеме, при которой содержание в ней кислорода приходит в равновесие с его содержанием в окружающей атмосфере.

Углекислый газ CO_2 присутствует в тех или иных количествах почти во всех природных водах. Содержание его в атмосфере обычно находится в пределах 0,03—0,04% и, следовательно, его равновесная концентрация не превышает 0,6 мг/л. Адсорбция углекислого газа водой из воздуха наблюдается только в морях, где его содержание невелико. В природных пресных поверхностных водах материков появление CO_2 в основном обусловлено процессами окисления органических веществ, брожения разлагающихся органических остатков, дыхания водных организмов и др., концентрация его регулируется десорбцией в атмосферу и потреблением при фотосинтезе. В подземных водах в результате сложных геохимических процессов, связанных с метаморфизацией осадочных пород, содержание CO_2 может достигать больших значений.

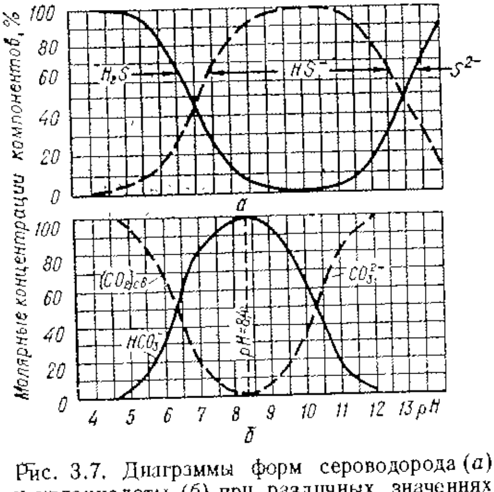


Рис. 3.7. Диаграммы форм сероводорода (а) и углекислоты (б) при различных значениях pH среды.

Как видно из рис. 3.7, а, в зависимости от pH среды растворенный в воде углекислый газ находится в равновесии с гидрокарбонатными или карбонатными ионами. Частично образующаяся слабая угольная кислота двухосновна и диссоциирует по уравнениям

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$$

Константы ее диссоциации определяются зависимостями, обычно рассчитываемыми на общее содержание CO_2 и H_2CO_3:

$$K_I = \frac{f_{H^+}[H^+]\, f_{HCO_3^-}[HCO_3^-]}{[CO_2]} = 4{,}45 \cdot 10^{-7};$$

$$K_2 = \frac{f_{H^+}[H^+] f_{CO_3^{2-}}[CO_3^{2-}]}{f_{HCO_3^-}\,[HCO_3^-]} = 4{,}69 \cdot 10^{-11}.$$

Динамическое равновесие, описываемое реакцией

$$2HCO_3^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + CO_2 + H_2O$$

наблюдается в водных растворах углекислых соединений. Из этого уравнения следует, что для поддержания в растворе определенной концентрации гидрокарбонатных ионов необходимо присутствие в нем некоторого количества свободной углекислоты, так называемой равновесной. Ее количество $[CO_2]_p$ можно определить из уравнения

$$\lg [CO_2]_p = pK_I - pK_2 + p\Pi P_{CaCO_3} + 2 \lg [HCO_3^-] + \lg [Ca^{2+}] - 3\sqrt{\mu},$$

где ΠP_{CaCO_3} — произведение растворимости карбоната кальция; μ — ионная сила раствора, зависящая от общего солесодержания P.

Из уравнения первой константы диссоциации угольной кислоты легко вывести формулу для нахождения общей концентрации, мг/л, свободной углекислоты в воде:

$$(CO_2)_{св} = \frac{44Щ}{K_I \cdot 10^{pH + 5\sqrt{\mu}}},$$

где $Щ$ — общая щелочность воды, мг · экв/л. Для расчета $(CO_2)_{св}$ можно пользоваться номограммой, приведенной на рис. 4.7 (см. п. 4.3.2.2).

Избыток свободной углекислоты над необходимым количеством равновесной называется агрессивной углекислотой. Она может растворять карбонатные пленки, чем способствует протеканию электрохимической коррозии металлических трубопроводов, а также разрушающе действует на бетонные сооружения. Определяя ее концентрацию, можно оценивать стабильность воды. Однако на практике пользуются методом Ланжелье, при котором по результатам химического анализа определяют значение pH, соответствующее равновесному насыщению воды карбонатом кальция:

$$pH_s = pK_2 - p\Pi P_{CaCO_3} - \lg (Ca^{2+}) - \lg (Щ) + 2{,}5\sqrt{\mu} + 7{,}6.$$

При $pH_{H_2O} > pH_s$ вода способна к отложению карбоната кальция, а при $pH_{H_2O} < pH_s$ она содержит агрессивную углекислоту.

Появление сероводорода в природных поверхностных водах может наблюдаться в придонных слоях при гниении различных органических остатков как продукт распада серусодержащих белковых веществ. Наличие сероводорода в морских и глубинных водах связывают с восстановлением в анаэробных условиях иона SO_4^{2-} сульфатредуцирующими бактериями, а в подземных водах — действием больших количеств CO_2 на сульфидные руды, в частности пирит. В зависимости от pH среды растворенный в воде

сероводород находится в равновесии с гидросульфидными или сульфидными ионами. Сероводород — слабая двухосновная кислота; константы ее диссоциации по ступеням следующие (25° С):

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-; \quad K_1 = \frac{f_{H^+}[H^+]f_{HS^-}[HS^-]}{[H_2S]} = 6 \cdot 10^{-8};$$

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-}; \quad K_2 = \frac{f_{H^+}[H^+]f_{S^{2-}}[S^{2-}]}{f_{HS^-}[HS^-]} = 1 \cdot 10^{-14}.$$

При $pH_{H_2O} < 7$ основной формой существования сероводорода в воде является H_2S; а при $pH_{H_2O} > 7$ в растворе доминирует HS^-; присутствие иона S^{2-} возможно лишь при $pH_{H_2O} > 10$ (рис. 3.7, б и п. 3.4.4.3). Сероводород и сульфидные ионы могут присутствовать в небольших количествах в природных водах лишь в отсутствие кислорода, окисляющего их до серы и сульфатов; существенное значение в этом процессе имеют также серобактерии.

Аммиак находится в природных водах в основном в виде иона аммония — NH_4^+; постепенно он окисляется в результате нитрифицирующего действия бактерий в нитритный — NO_2^-, а затем нитратный — NO_3^- ионы. Образуется аммиак главным образом при биохимических процессах, протекающих при участии бактерий и ферментов, обусловливающих гидролитическое расщепление конечного продукта распада белковых веществ — аминокислот. При неполном разложении белковых веществ аммониевая группа остается в составе сложных соединений, находящихся в коллоидном состоянии (альбуминоидный азот). Частично NH_4^+-ион может образоваться и при восстановлении нитратов и нитритов в болотистых водах, содержащих большое количество гуматов; эти же ионы могут восстанавливаться сероводородом, закисным железом и др. Содержание аммиака в природных водах обычно не превышает десятых долей миллиграмма (иногда достигает 1 мг) в литре; в редких случаях, при наличии биологических загрязнений, концентрация его выше.

3.4.4.2. Ионные примеси воды

Вода — слабый амфолит, и поэтому в ней всегда содержатся в небольших количествах ионы H^+ и OH^-. Активная концентрация водородных ионов в природных и сточных водах обычно характеризуется величиной pH (см. п. 4.6.1). Результат измерения pH воды очень важен для характеристики ионных равновесий в растворе и биологических факторов среды.

В дистиллированной воде, лишенной растворенных солей, в результате растворения CO_2 из воздуха значение pH снижается до 5,7, вода становится слабокислой; наиболее низкое значение pH (около 2,8) наблюдается, если над водой будет находиться лишь CO_2. В отдельных случаях pH природных маломинерализованных (особенно болотных) вод ниже 4 вследствие наличия в них органических кислот в основном гумусового происхождения; значения pH низкие и у железистых вод. pH большинства природных вод находится в пределах 6,5—8,5, что объясняется присутствием в них ионов HCO_3^-. Как правило, pH поверхностных вод вследствие меньшего содержания в них CO_2 выше, чем pH подземных вод. pH вод горных озер ниже 6, так как они маломинерализованы и количество ионов HCO_3^- в них невелико. При летнем интенсивном фотосинтезе, осуществляемом планктоном, в воде открытых водоемов уменьшается и даже исчезает CO_2, а pH при этом возрастает до 9 и выше; в зимний период при ослаблении фотосинтеза и накоплении CO_2 pH воды понижается. Кроме сезонных колебаний pH воды существенные изменения его значения наблюдаются и в течение суток в связи с прекращением

фотосинтеза в ночное время; колебания эти невелики из-за буферного действия ионов HCO_3^-.

Гидрокарбонатные ионы появляются в природных водах вследствие растворения присутствующей в них углекислотой известняков, содержащихся в осадочных породах. Эти анионы есть во всех водах, кроме мягких вод с pH ниже 4. В пресноводных источниках они доминируют. Значения pH большинства природных вод обусловлены наличием в них именно этих ионов. Содержание гидрокарбонатных ионов в поверхностных водах обычно редко превышает 250 мг/л (рис. 3.8), а в водах северных водоемов и ряда горных рек концентрация их составляет около 50 мг/л. Такое явление связано с тем, что для устойчивости ионов HCO_3^- в воде необходимо присутствие соответствующих количеств равновесной CO_2, содержание которой лимитируется малым парциальным давлением углекислоты в воздухе.

Карбонатные ионы образуются в природных водах из ионов HCO_3^- при потере части равновесной CO_2 или при усилении щелочной реакции среды. Содержание их в пресных водах при наличии ионов Ca^{2+}, как правило, невелико вследствие малой растворимости $CaCO_3$ (см. п. 2.4.4). Обычно значительная часть природных вод находится в состоянии насыщения их карбонатом кальция, что имеет большое геохимическое значение и существенно для технологии обработки воды. В морских водах при концентрации солей 35 г/кг и Ca^{2+} — 0,0104 моль/кг содержание ионов CO_3^{2-} достигает 6 мг/кг в связи с ростом межионного взаимодействия и, следовательно, с уменьшением коэффициентов активности ионов (см. п. 2.14.4). В природных содовых озерах, где содержание Ca^{2+} незначительное, суммарная концентрация $[HCO_3^-]$ и $[CO_3^{2-}]$ может доходить до 250 мг · экв/л.

Гидроксильные ионы OH^- в аналитически определяемых количествах присутствуют в растворе лишь при высоких значениях pH среды.

Сумма концентраций ионов $Щ = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$, мг·экв/л,— так называемая карбонатная и гидратная щелочность воды — для большинства природных вод очень близка к величине общей щелочности воды, мг · экв/л:

$$Щ = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] + [BO_2^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] + [HS^-] + [HSiO_3^-] + [\text{гуматы}] - [H^+].$$

Этот показатель, определяющий буферную емкость природных вод, имеет большое значение в химической технологии водоподготовки.

Сульфатные ионы распространены в природных водах повсеместно; они вместе с ионами Cl^- являются главной частью анионного состава воды морей и минерализованных озер. Обычно в умеренно- и маломинерализованных водах сульфатные ионы доминируют над ионами хлора; в морской воде и воде соляных озер концентрация Cl^- значительно выше концентрации SO_4^{2-}. В воде рек и пресных озер содержание ионов SO_4^{2-}, как правило, не превышает 60 мг/л и редко достигает 100 мг/л; в подземных водах концентрация их несколько выше, но на больших глубинах из-за протекания там восстановительных процессов они часто совсем отсутствуют. В местах, где породы богаты гипсами, содержание сульфатных ионов в поверхностных и подземных водах может достигать (а иногда и превышать) 1000 мг/л (см. рис. 3.8).

Концентрация ионов SO_4^{2-} в природных водах, содержащих ионы Ca^{2+}, не превышает 1500 мг/л вследствие малой растворимости $CaSO_4$ (см. п. 2.4.4), однако в сильноминерализованных водах в результате уменьшения активности ионов (см. п. 2.4.2.3) концентрации ионов SO_4^{2-} часто более высокие. Так, в морской воде с содержанием солей 35 г/кг и Ca^{2+}—0,0104 моль/кг концентрация SO_4^{2-} достигает 2,7 г/кг.

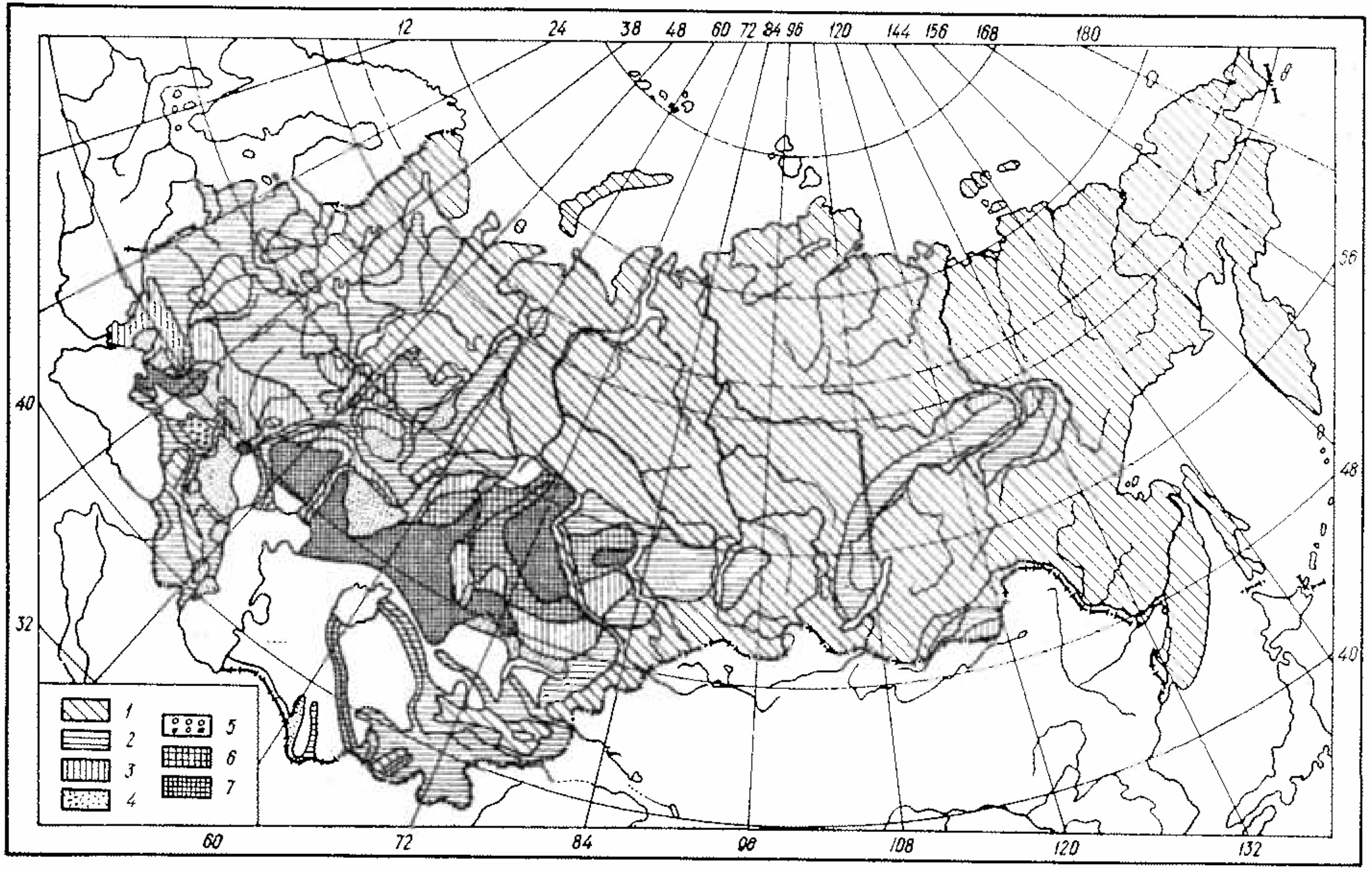


Рис. 3.8. Минерализация вод рек СССР:

1 — воды гидрокарбонатного класса с суммой ионов до 200 мг/л; *2* — то же, 200—250 мг/л; *3* — то же, более 250 мг/л; *4* — воды сульфатного класса с суммой ионов 200—1000 мг/л; *5* — то же, более 1000 мг/л; *6* — воды хлоридного класса с суммой ионов 500—1000 мг/л; *7* — то же, более 1000 мг/л.

Появляются сульфаты в природных водах в основном при растворении гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$); имеют место также процессы, связанные с окислением самородной серы и сульфидных соединений до сульфатов. В анаэробных условиях сульфатные ионы восстанавливаются сульфатредуцирующими бактериями до сероводорода. Такие явления наблюдаются в морях, а также в водах нефтяных пластов.

Галогенидные ионы представлены в природных водах главным образом хлорид-ионом. Остальные галогениды находятся в крайне рассеянном состоянии и обычно присутствуют в воде в незначительных количествах.

Содержание хлорид-ионов в воде природных водоемов варьирует в широких пределах. В речной и озерных водах, особенно в северных районах нашей страны (см. рис. 3.8), концентрация их невелика. Однако с увеличением минерализации воды абсолютное и относительное количество Cl^- возрастает: в морях и большей части соляных озер он является главным анионом; в морской воде хлорид-ионы составляют 87% массы всех анионов. Объясняется это хорошей растворимостью хлоридов кальция, магния, натрия (см. п. 2.4.2.2) и малой растворимостью $CaSO_4$ и $CaCO_3$. Поэтому с увеличением солесодержания в воде такие широко распространенные ионы, как SO_4^{2-} и CO_3^{2-} (HCO_3^-), достигая величин произведения растворимости в присутствии ионов Ca^{2+} (см. п. 2.4.4), начинают выделяться в осадок, уступая место иону Cl^-.

Появление хлорид-ионов в природных водах связано с вымыванием хлоридов из осадочных пород и колоссальных залежей NaCl, а также из продуктов выветривания магматических пород, в которых хлор содержится в виде хлорапатита; попадает в воду и в результате вулканических выбросов. Наконец, широкому рассеянию ионов хлора содействует промышленная и физиологическая деятельность человека; ион Cl^- не усваивается живыми организмами.

Содержание брома в пресных водах находится в пределах 0,001—0,025 мг/л, еще меньше в них содержится иода — от $1 \cdot 10^{-6}$ до $2,7 \cdot 10^{-3}$ мг/л. Количество брома в морской воде достигает 60 мг/л, а иода — 0,05 мг/л. Наибольшая концентрация этих галогенов в водах нефтяных месторождений: содержание Br^- в водах Кавказа, Эмбы 100—300 мг/л, Ишимбая, Туймазы — 500—800 мг/л, Верхне-Чусовских месторождений — до 2000 мг/л; содержание I^- в водах района Баку 30—50 мг/л, Верхне-Чусовских — 100—200 мг/л.

Концентрация фтора в поверхностных водах обычно невелика — ниже санитарной нормы (0,7—1,5 мг/л); в подземных водах содержание фтора иногда значительно превышает эти нормы.

Ионы щелочноземельных металлов — магния и кальция,— как известно, определяют общую жесткость воды.

Ион магния очень распространен в природных водах; по общему содержанию в воде он занимает второе место среди катионов, уступая первое иону натрия. Однако мало встречается вод, где доминирующим катионом является Mg^{2+},— в маломинерализованных водах первое место принадлежит Ca^{2+}, в сильноминерализованных — Na^+. Поступают ионы магния в воду при растворении содержащейся в ней углекислотой доломитов ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$), мергелей и продуктов выветривания таких коренных пород, как биотит, оливин и др.; растворимость $MgCO_3$ значительно выше растворимости $CaCO_3$.

Ион кальция — главный катион в маломинерализованных водах. Однако в связи с малой растворимостью $CaCO_3$ и $CaSO_4$ концентрация Ca^{2+} в природных водах очень редко превышает 1 г/л, обычно она значительно ниже. В гидрокарбонатных водах с минерализацией до 500 мг/л соотношение $Ca^{2+} : Mg^{2+}$ находится в пределах от 4 : 1 до 2 : 1, что объясняется большим содержанием в осадочных породах кальция, чем магния. С увеличением минерализации воды до 1000 мг/л это соотношение доходит до 1 : 1, при дальнейшем повышении минерализации содержание Mg^{2+} обычно пре-

вышает содержание Ca^{2+}. Поступают ионы кальция в природные воды при растворении известняков и гипса. Растворение известняков, а также содержащих кальций алюмосиликатов происходит под действием присутствующей в воде углекислоты. Реакция эта обратима, концентрация образующихся гидрокарбонатных ионов зависит, как отмечалось выше, от содержания в воде равновесной углекислоты; при уменьшении ее количества протекает обратный процесс выделения в осадок нерастворимого карбоната кальция. Такие явления наблюдаются при выходе на поверхность богатых $Ca(HCO_3)_2$ подземных вод с образованием туфов. Огромные количества гидрокарбоната кальция выносятся реками в моря и океаны, где в результате частичной потери углекислоты образуются пересыщенные растворы $CaCO_3$. Карбонат кальция расходуется на построение скелетов морских организмов, которые после отмирания опускаются на дно, образуя мощные отложения известняков.

Из ионов щелочных металлов в природных, особенно в морских, водах находятся в больших количествах ионы натрия, в меньших — калия, а также рубидия (около 0,2 мг/л) и лития (около 0,1 мг/л). По распространенности в природных водах Na^+ занимает первое место, составляя более половины всех содержащихся в них катионов. Количество K^+ обычно составляет 4—10% числа присутствующих в воде ионов Na^+ (в маломинерализованных водах — больший процент).

В пресных водах концентрация $Na^+ + K^+$ обычно не превышает нескольких миллиграммов на литр; с увеличением минерализации содержание натрия резко возрастает. В водах с солесодержанием несколько граммов на 1 кг Na^+ обычно становится доминирующим катионом; в морской воде его содержание составляет почти 84% массы всех присутствующих в ней катионов.

Поступление ионов Na^+ и K^+ в природные воды обусловлено выщелачиванием их при выветривании коренных пород, содержащих алюмосиликаты натрия (оливина, альбита, нефелина и др.), и кислых пород вулканического происхождения, содержащих калий (ортоклаза, мусковита, плагиоклаза, биотита и др.). Ионы Na^+ появляются и в результате растворения NaCl, присутствующего в осадочных породах в виде огромных залежей, а также вследствие обменной адсорбции из растворов Ca^{2+} в породах; взамен поглощенных ионов кальция в воде появляются эквивалентные количества Na^+. В породах вулканического происхождения содержание натрия и калия примерно одинаковое. Большое значение отношения $Na^+ : K^+$ в воде объясняется лучшей сорбцией K^+ поглощающим комплексом почв и пород, а также тем, что он извлекается растениями в бо́льших количествах, чем натрий.

Соединения азота в природных водах представлены кроме упоминавшегося ранее аммиака, присутствующего обычно в виде иона NH_4^+, еще нитритами и нитратами, которые являются продуктами его окисления под влиянием физико-химических и биохимических факторов. Процесс распада органических веществ до NH_3 протекает значительно быстрее, чем процесс их минерализации до NO_2^- и NO_3^-. Во втором процессе наибольшую скорость имеет первая фаза — превращение NH_4^+ в NO_2^-, вторая же фаза — окисление NO_2^- в NO_3^- — протекает значительно медленнее. На скорость процесса нитрификации сильно влияет температура — ниже 9° С он замедляется; оптимальное значение pH среды для нитритных бактерий от 5,5 до 7,3, а для нитратных — от 7,0 до 9,3.

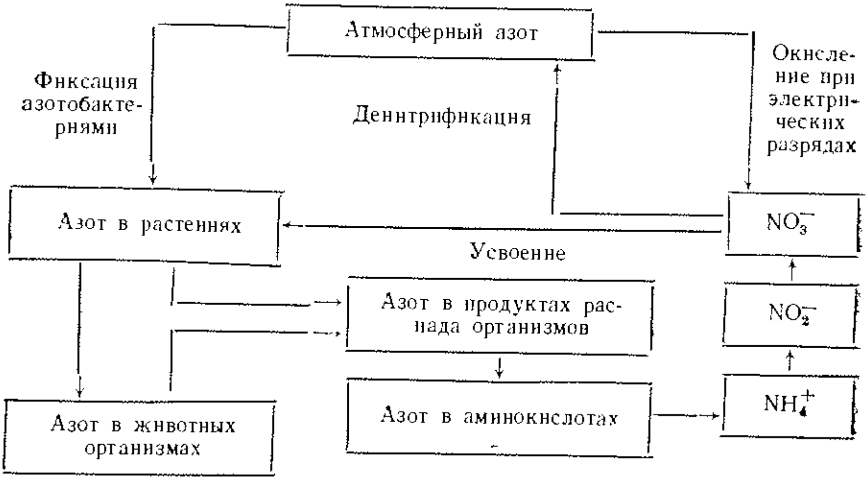
Причиной появления соединений азота в воде кроме биологических загрязнений является и прямая фиксация азота из атмосферы клубеньковыми бактериями. Источником обогащения воды нитратами являются также окислы азота, образующиеся при грозовых разрядах и попадающие в водоемы с дождевыми водами.

Наименьшие количества промежуточного продукта нитрификации NO_2^- содержатся в поверхностных водах — сотые и тысячные доли, в подземных

водах — сотые и десятые доли миллиграмма на литр; концентрация NO_3^- в воде значительно больше, в грунтовых водах верхних горизонтов количество его достигает иногда нескольких десятков миллиграммов на литр.

Соединения азота являются питательными веществами для растительных организмов и в период вегетации их количество в поверхностных водах резко снижается. В зимний период после отмирания биологических объектов возобновляется регенерация нитратов в результате минерализации органического вещества. Ион NO_3^- может распадаться также под действием денитрифицирующих бактерий; процесс этот протекает при недостатке кислорода в воде и наличии безазотистых органических веществ (крахмала, кислот и др.).

Круговорот азота в природной воде (по О. А. Алекину) может быть представлен схемой:



Соединения фосфора представлены в природной воде веществами минерального (так называемый минеральный фосфор) и органического (органический фосфор) происхождения; они могут быть в растворенном состоянии или в виде взвешенных частиц. Валовое содержание фосфора в воде (по О. А. Алекину) выражается формулой

$$P_{вал} = P^{об}_{раств} + P^{об}_{нераств} = P^{мин}_{раств} + P^{орг}_{раств} + P^{мин}_{нераств} + P^{орг}_{нераств} = P^{мин} + P^{орг}.$$

Минеральный фосфор, находящийся в растворенном состоянии, представлен в основном ионами ортофосфорной кислоты: $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} и PO_4^{3-}. Концентрация их (обычно сотые и десятые доли миллиграмма на литр) зависит от pH среды (см. п. 3.4.4.3) и значений констант трех ступеней диссоциации кислоты (25° С):

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-;\quad K_1 = \frac{f_{H^+}[H^+]\, f_{H_2PO_4^-}[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7{,}52 \cdot 10^{-3};$$

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-};\quad K_2 = \frac{f_{H^+}[H^+]\, f_{HPO_4^{2-}}[HPO_4^{2-}]}{f_{H_2PO_4^-}[H_2PO_4^-]} = 6{,}31 \cdot 10^{-8};$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-};\quad K_3 = \frac{f_{H^+}[H^+]\, f_{PO_4^{3-}}[PO_4^{3-}]}{f_{HPO_4^{2-}}[HPO_4^{2-}]} = 1{,}26 \cdot 10^{-12}.$$

Обычно при анализе воды определяют только растворенный минеральный фосфор (фосфаты). Для более полного представления о балансе фосфата в природной воде целесообразно контролировать наличие фосфора во всех его формах, в том числе и в виде органических соединений, так как это характеризует развитие биологической жизни в водоеме.

Соединения кремния также присутствуют в природных водах в виде веществ минерального и органического происхождения. Минеральные соединения кремния представлены кремневой кислотой и ее различными формами. В растворенном состоянии находятся ионы $HSiO_3^-$, концентрация их лимитируется значениями pH среды (см. п. 3.4.4.3) в соответствии с константой диссоциации

$$H_2SiO_3 \rightleftarrows H^+ + HSiO_3^-;\quad K_1 = \frac{f_{H^+}[H^+]\, f_{HSiO_3^-}[HSiO_3^-]}{[H_2SiO_3]} = 2{,}2 \cdot 10^{-10}.$$

Диссоциация кремневой кислоты до ионов SiO_3^{2-} в природной воде практически не происходит ввиду очень малого значения второй константы диссоциации ($K_2 = 1{,}6 \cdot 10^{-12}$). При pH воды ниже 8 в ней присутствует лишь H_2SiO_3, обычно в коллоидном состоянии с частицами состава $SiO_2 \cdot H_2O$ или в виде поликремневой кислоты — $x\,SiO_2 \cdot y\,H_2O$.

Соли кремневой кислоты наряду с азотнокислыми и фосфорнокислыми солями необходимы для организмов, находящихся в воде; многие из них (например, диатомовые водоросли) используют кремнекислоту для построения своего скелета. После отмирания микроорганизмов часть соединений кремния минерализуется, а часть оседает на дно, образуя залежи трепела или инфузорной земли.

Большие концентрации соединений кремневой кислоты обычно наблюдаются в подземных водах, меньшие — в поверхностных; объясняется это выщелачиванием из пород кремневой кислоты и ее щелочных солей.

Соединения железа и марганца встречаются в природных водах в окисной и закисной формах. Диаграммы состояния систем Fe — H_2O и Mn — H_2O при разных значениях окислительно-восстановительного потенциала и pH среды см. в пп. 2.14.9.3 и 2.14.9.5.

Железо в природных водах встречается в виде двух- и трехвалентных ионов, а также в виде органических и неорганических соединений, находящихся в коллоидном состоянии, или в виде тонкодисперсных взвесей (органокомплексы железа, гидроксиды окисного и закисного железа, сульфиды и др.). В поверхностных водах железо, обычно в окисной форме, содержится главным образом в органических комплексах (гуматы), а также в виде коллоидных и тонкодисперсных взвесей. В подземных водах при отсутствии растворенного кислорода железо преимущественно находится в виде двухвалентных ионов. Содержание железа в поверхностных водах доходит иногда до 1 мг/л; в подземных — до 10 мг/л и более. Воды, количество железа в которых велико, обычно имеют кислую реакцию.

Появляется железо в природных водах в результате перехода его из различных горных пород под действием окислителей (кислорода) или кислот (угольной, органических).

Марганец в природных водах содержится, как правило, в меньших концентрациях, чем железо, и встречается реже. В подземных водах, не содержащих растворенного кислорода, он находится в виде двухвалентных ионов, в поверхностных высокоцветных водах — в виде органических соединений, в том числе в коллоидном состоянии.

Другие металлы встречаются в природной воде в очень незначительных концентрациях. Более детальные сведения имеются для морской воды (см. п. 3.15.1). В водах рек и пресных озер в среднем содержится, мг/л: Co — 0,0018, Ni — 0,001, Zn — 0,02, Cu — от 0,0001 до 0,01; наблюдается некоторое повышение содержания этих металлов в воде вблизи рудных месторождений. Большие концентрации металлов в воде — результат промышленного загрязнения.

Радиоактивные элементы находятся в крайне рассеянном состоянии почти во всех водах, что обусловлено их распространением в горных и осадочных породах. В воде рек содержится около $2 \cdot 10^{-8}$ г/л урана, около 10^{-9} мг/л радия; при бо́льших концентрациях этих элементов вода считается радиевой.

Радиоактивные воды принято подразделять на радоновые, содержащие только одну эманацию радия, и радиевые, содержащие повышенные концентрации радия с равновесным количеством радона; по содержанию радия различают: слаборадиевые воды — до 10^{-7} мг/л; радиевые воды средней силы — от 10^{-7} до 10^{-6} мг/л, сильнорадиевые воды — выше 10^{-6} мг/л.

Большинство определений ионных примесей воды может быть выполнено на фотоэлектроколориметре с использованием цветных реакций, а также с помощью различных автоматических лабораторных титрометров фотометрического или электрометрического типа (см. п. 9.14.5.1).

Для измерения pH воды широко применяются как лабораторные, так и промышленные pH-метры со стеклянными электродами (см. п. 9.14.5.1). В отдельных случаях могут использоваться металлооксидные электроды, например сурьмяный, молибденовый и др. Имеются также стеклянные электроды для определения содержания в растворе натрия и калия; обычно концентрацию их определяют на пламенном фотометре. Изготовляются электроды с ион-селективными мембранами для определения в воде фтора, хлора, брома, иода, сульфидов, сульфатов. Разработаны также электродные системы для измерения концентрации ионов кальция, магния, нитратов и др. Следует, однако, отметить, что с помощью электродов определяется лишь активная концентрация ионов (см. п. 2.14.4).

Для контроля растворенных в воде газов разработаны конструкции датчиков с фторопластовыми мембранами, отделяющими чувствительные элементы от анализируемой среды. Мембраны должны иметь поры, через которые могут диффундировать лишь молекулы газов. Для детектирования кислорода используется электрохимическая ячейка с деполяризующимся катодом, потенциал которого задается подключенным к нему анодом (см. п. 9.14.5.1). Свободную углекислоту определяют, измеряя изменение pH раствора за мембраной или его электропроводность. Для контроля щелочности воды в последние годы разработаны фотометрические (СКБ АП) и потенциометрические (ИКХХВ АН УССР) титрометры; первый из них дискретного, а второй — непрерывного действия (см. п. 9.14.5.2). Для измерения карбонатной агрессивности воды предложен кондуктометрический прибор. Принцип его действия основан на измерении электропроводности или щелочности воды, прошедшей через фильтр с мраморной крошкой, и исходной воды. При этом избыточная агрессивная углекислота, растворяя мрамор с образованием гидрокарбоната кальция, значительно увеличивает электропроводность и щелочность воды.

Для контроля содержания в воде малых количеств цветных металлов предложен метод амальгамной полярографии с накоплением и хронопотенциометрическим окончанием. Для этих же целей применяются и атомно-абсорбционные приборы. Измерение радиоактивности природных вод производится при помощи соответствующей дозиметрической аппаратуры.

3.4.4.3. Соотношение форм производных различных кислот в воде в зависимости от pH среды (в мол.%)

Форма	pH							
	4	5	6	7	8	9	10	11
CO_2 — вода								
$[CO_2]$	99,7	97,0	76,7	24,99	3,22	0,32	0,02	—
$[HCO_3^-]$	0,3	3,0	23,3	74,98	96,70	95,84	71,43	20,0
$[CO_3^{2-}]$	—	—	—	0,03	0,08	3,84	28,55	80,0
H_2S — вода								
$[H_2S]$	99,91	99,1	91,66	52,35	9,81	1,69	0,11	...
$[HS^-]$	0,09	0,9	8,34	47,65	90,19	98,91	99,89	...
$[S^{2-}]$	—	—	—	—	—	—	0,002	...
H_3PO_4 — вода								
$[H_3PO_4]$	—	0,10	0,01	—	—	—	—	—
$[H_2PO_4^-]$	—	97,99	83,67	33,90	4,88	0,51	0,05	—
$[HPO_4^{2-}]$	—	1,91	16,32	66,10	95,12	99,45	99,59	96,53
$[PO_4^{3-}]$	—	—	—	—	—	0,04	0,36	3,47
H_2SiO_3 — вода								
$[H_2SiO_3]$	100	100	100	99,6	96,1	71,5	20,0	2,4
$[HSiO_3^-]$	—	—	—	0,4	3,9	28,5	80,0	97,6

3.5. БАКТЕРИОЛОГИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД

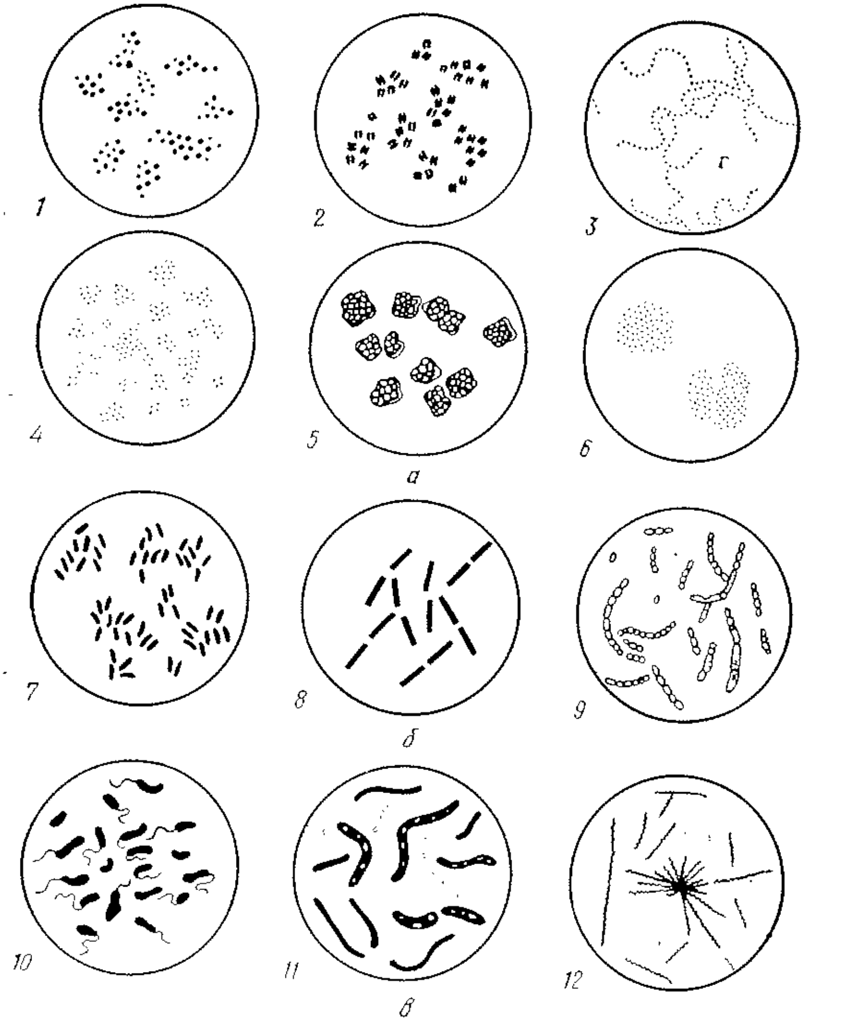
3.5.1. Бактерии и вирусы

В воде открытых водоемов и водотоков содержится значительное количество питательных веществ, что способствует развитию в ней различных микроорганизмов. В зависимости от размеров их подразделяют на ультрамикробы, бактерии и многоклеточные организмы (грибы, водоросли).

3.5.1.1. Бактерии

К группе бактерий относится бо́льшая часть одноклеточных микробов. Они широко распространены в природе и отличаются простотой внешней формы. Поперечник шарообразной бактерии равен 1—2 мкм; серобактерии некоторых видов имеют диаметр клетки 18—50 мкм.

По форме микробы подразделяют на три основные группы: шарообразные, палочковидные и извитые бактерии (рис. 3.9). Самую простую форму имеют шарообразные бактерии — кокки. В зависимости от количества клеток и способа соединения их между собой различают монококки, диплококки, тетракокки, стрептококки (цепочки), сарцины (пакеты), стафилококки (гроздья). Палочковидные микробы также соединяются попарно или цепочкой. Одинаковые по внешнему виду, эти микробы отличаются по способности к спорообразованию и по физиологическим свойствам. Палочковидные формы,



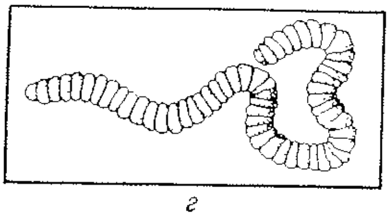


Рис. 3.9. Формы бактерий:

а — шарообразные: *1* — микрококки; *2* — диплококки; *3* — стрептококки; *4* — тетракокки; *5* — сарцины; *6* — стафилококки; *б* — палочковидные: *7* — бактерии; *8* — диплобациллы; *9* — стрептобациллы; *в* — извитые: *10* — вибрионы; *11* — спириллы; *12* — спирохеты; *г* — нитчатые.

не образующие спор, называются бактериями, а образующие споры — бациллами. Представителями изогнутых форм микробов являются вибрионы (слегка изогнутые), спириллы (сильно изогнутые с несколькими завитками) и спирохеты (еще более изогнутые).

Кроме перечисленных одноклеточных микробов встречаются нитчатые формы многоклеточных микроорганизмов (см. рис. 3.9). Эта группа макромикробов представляет значительный интерес для санитарно-технической практики, так как к ним относятся серо- и железобактерии. Нитчатые бактерии — это свободно плавающие или прикрепленные микроорганизмы. Они размножаются при помощи спороподобных овальных телец, образующихся из концевых клеток нити. Тельца, снабженные жгутиками, называют гонидиями; они способны самостоятельно двигаться. Неподвижные клетки называют конидиями.

Самостоятельно передвигаться в воде способны не все представители группы бактерий, а только те, клетки которых имеют выросты — жгутики; спирохеты, не имеющие жгутиков, перемещаются благодаря колебаниям всего тела. Скорость движения бактерий составляет примерно 10—20 мкм/с. Нитритные бактерии, окисляющие ионы аммония в нитриты, в своем развитии проходят через подвижные и неподвижные стадии. Попадая в свежую питательную среду, они развиваются в форме неподвижных коротких палочек; по мере истощения среды у них появляется жгутик, обусловливающий их подвижность. В этой стадии бактерии доокисляют оставшиеся аммонийные соли, затем теряют жгутик и оседают на дне, образуя плотные скопления. У нитратных бактерий, осуществляющих дальнейшую нитрификацию, известна лишь неподвижная стадия.

Большинство бактерий бесцветны и прозрачны, увидеть их можно лишь после окраски анилиновыми красителями. Наружная оболочка у них пористая, тонкая; она обеспечивает сохранение постоянной внешней формы. Под наружной оболочкой клетки находятся протоплазма и специфические ядерные вещества. Ядерное вещество особенно проявляется при размножении, которое происходит у бактерий делением клетки на две половинки. При благоприятных внешних условиях время генерации (деления) составляет: у термофилов — 5 мин, у азобактера — 18 мин, у кишечной палочки — 20—30 мин, у туберкулезной палочки — несколько часов.

Для части бактерий (бацилл) в неблагоприятных жизненных условиях характерно спорообразование — возникновение внутри клетки тельца округлой или эллиптической формы. На образование споры затрачивается почти все содержимое протоплазмы. Споры способны выдерживать в течение нескольких часов воздействие температуры до 100° С, они не погибают при высушивании, замораживании, действии прямых солнечных лучей и даже сильных химических ядов; гибнут споры лишь при стерилизации в автоклавах. При попадании в благоприятные условия споры развиваются в нормальные клетки; некоторые бациллы восстанавливают клетку в течение 40—50 мин.

Подсчитано, что если бы бактерии размножались беспрепятственно на протяжении 5 сут, то потомство одной средней бактерии длиной 2 мкм и шириной 1 мкм заняло бы объем, равный объему воды всех морей и океанов. Однако размножение микробов сильно ограничено рядом факторов. В 0,001 мл воды может вместиться 10^9 бактерий. Внесение такого ничтожного объема культур бактерий в 1 м^3 воды обусловливает появление 1000 бактерий на 1 мл воды. Следовательно, ничтожно малое количество зараженного болезнетворными бактериями вещества достаточно для распространения инфекционных заболеваний через воду.

Микробы имеют громадную поверхность, приходящуюся на единицу массы. Она равна 4000 м^2 на 1 кг их массы, что в 1 млн. раз больше, чем у человека (0,04 м^2 на 1 кг массы). Этим определяется чрезвычайная активность бактерий и их высокая чувствительность к изменению условий существования.

По способу питания микробы подразделяют на три группы: аутотрофные, которые необходимую для жизнедеятельности энергию получают при фотосинтезе (усвоение углекислоты) или хемосинтезе (окисление серы, аммония, нитритов, железа (II) и др.); гетеротрофные (сапрофиты), требующие для построения своего организма готовых органических веществ (гнилостные микробы, плесневые грибки, дрожжи, актиномицеты); паратрофные (паразиты), нуждающиеся в живом белке (все болезнетворные микробы).

По типу дыхания, которое осуществляется всей поверхностью клетки, микробы делятся на аэробов и анаэробов. Первые развиваются только при свободном доступе кислорода, вторые могут жить только при отсутствии кислорода воздуха. Существует также группа факультативных анаэробов, способных развиваться при небольшом доступе кислорода.

Микроорганизмы содержат в среднем 80—85% воды и 15—20% плотного остатка. В сухой микробной массе находится 50—75% белка, 12—28% углеводов, 5—30% жира и 2—14% минеральных солей. Среди зольных элементов встречаются P, Fe, Mn, Br, Cl, Si, Al, F и др. У разных видов микробов содержание этих элементов не одинаковое. Отсутствие хотя бы одного из перечисленных элементов затрудняет процесс обмена.

Внешние условия: температура, свет, элементы питания — органогены (C, N, P, S, H, O), солевой состав среды, осмотическое давление, поверхностное натяжение и активная реакция среды определяют развитие и существование бактерий. Они приспосабливаются к окружающей среде; чтобы произошла такая адаптация, необходимо постепенно изменять внешние условия существования бактериальной клетки. Нарушение оптимальных условий подавляет рост и приводит к отмиранию микроорганизмов.

Взаимоотношения между различными микробами, населяющими водоемы и водотоки, могут быть симбиотического, нейтрального и антагонистического характера. Примером симбиоза являются бактерии, осуществляющие нитрификацию; антагонисты бактерий — различные грибы, выделяющие такие сильные антибиотики, как пенициллин, стрептомицин и др. Особые взаимоотношения существуют между бактериями и бактериофагом, представляющим собой ультрамикроб, который паразитирует в самом микроорганизме и наконец уничтожает его. Обычно каждый вид бактерий уничтожается только определенным бактериофагом. Однако наряду со специфичными бактериофагами встречаются представители этого типа микроорганизмов с широким диапазоном действия. Явление бактериофагии служит мощным фактором самоочищения почвы и водоемов.

Главным фактором, способствующим развитию микроорганизмов в воде, является наличие в ней питательных веществ. Чем богаче вода органическими веществами, тем большее количество микробов содержится в ней. В воде рек выше городов бактерий всегда меньше, чем в районе городов и ниже их. В дождливую погоду количество бактерий сильно возрастает, а в солнечную — уменьшается.

В водоемах со стоячей водой наблюдается определенная закономерность в распределении бактерий. Количество их всегда больше в прибрежной зоне, непосредственно соприкасающейся с почвой, чем в местах, удаленных от берега. В толще воды от 5 до 20 м находится наибольшее количество микробов. В глубинных слоях не наблюдается прямой зависимости количества бактерий от наличия питательных веществ, так как развивающейся там микрофлоры значительно меньше, чем запасов пищи в воде. В иле водоемов значительно больше бактерий, чем в воде; около 75% их — спороносные. В толще воды встречаются главным образом (около 97%) бесспоровые виды бактерий.

Бактериологические показатели воды в зарегулированных водохранилищах находятся в прямой зависимости от концентрации в ней фитопланктона. Объясняется это тем, что многие виды водорослей развиваются в отдельные периоды года, после чего они отмирают, а органические остатки их служат пищевым субстратом для бактерий.

Ничтожно малое количество бактерий обнаруживается в подземных водах (около 10 бактерий в 1 мл воды), дождевой воде и выпавшем снеге.

В природных водах наряду с полезными микробами, участвующими в процессе самоочищения водоемов и водотоков, содержатся и вредные, патогенные микроорганизмы, являющиеся возбудителями инфекционных заболеваний — брюшного тифа, паратифа, дизентерии, холеры, сибирской язвы, бруцеллеза, инфекционной желтухи, туляремии и ряда других. При бактериальном анализе выделить болезнетворные бактерии сравнительно сложно. Поэтому о загрязнении воды патогенными микробами судят по наличию в ней легко определяемой кишечной палочки (Escherichia coli), которая обитает в кишечнике человека и животных. Для человека кишечная палочка безвредна, но присутствие ее в воде указывает на загрязнение ее выделениями человека и животных и на возможное наличие там возбудителей инфекционных заболеваний. Она является своеобразным индикатором возможного присутствия в воде болезнетворных микробов.

Показателями загрязненности воды служат коли-титр и коли-индекс. Наименьший объем воды в миллилитрах, содержащий одну кишечную палочку, называют коли-титром, количество кишечных палочек в 1 л воды — коли-индексом.

В незагрязненных водоемах и водотоках, в которых развиваются нормальные флора и фауна, нет условий для развития патогенных болезнетворных бактерий. Отрицательное влияние на их жизнедеятельность прежде всего оказывает температура окружающей среды. Паразитируя в организме человека, эти микробы адаптировались к температуре +37° С, а в природной воде они встречаются с неблагоприятными для их жизни температурными условиями. Кроме того, здесь отсутствуют привычные для патогенных бактерий солевой состав и обилие питательных веществ. Не благоприятствует их жизнедеятельности также развитие высшей водной растительности, продуцирующей кислород в результате фотосинтеза, и микробов-антагонистов, выделяющих в воду антибиотические вещества.

В загрязненных органическими веществами источниках, а также в водохранилищах в период их цветения наблюдается значительный рост бактерий, в том числе патогенных микробов, о чем свидетельствует повышенное содержание в воде кишечной палочки.

3.5.1.2. Вирусы

Вирусы относятся к ультрамикробам, которые настолько малы, что проходят через мембранные фильтры, задерживающие обычные бактерии. Так, размер частиц вируса полиомиелита составляет 8—17 нм, вируса Коксаки и ЕСНО — 20—30 нм, инфекционного гепатита — 40—56 нм. Вирус полиомиелита выделен также в форме кристаллического протеина, обладающего инфекционными свойствами. Для вирусов характерны отсутствие клеточного строения, простота химического состава (обычно гидратированный белок и специфическая нуклеиновая кислота), своеобразие обмена веществ (не имея своей ферментативной системы, они являются паразитами живой клетки животных и растений). Вирусы не размножаются на искусственных питательных средах; накапливаются они и проходят определенный цикл развития в соответствующих живых клетках. Действие многих антибиотиков и химиотерапевтических веществ на них малоэффективно.

На холоде фильтрующиеся вирусы сохраняют свою активность на протяжении многих лет. Высушивание не убивает их, а создает благоприятные условия для вырабатывания стойкости к повышенным температурам. При высокой температуре (около 90° С) вирусы погибают; некоторые из них не выдерживают даже 55° С. Энтеровирусы более устойчивы к действию ультрафиолетовых лучей и хлора, чем кишечная палочка, являющаяся индикатором в бакте-

риологическом анализе. Коагуляция примесей воды с помощью квасцов освобождает воду от вирусов лишь на 40%, кишечная палочка при этом удаляется на 85%.

Опасность распространения вирусных инфекций через воду связана с тем, что методы водоподготовки не обеспечивают полного удаления фильтрующихся вирусов, как это наблюдается в отношении других микробов; санитарный надзор ведется по бактериальным тестам.

3.5.2. Планктон и бентос

Населяющие природные водные источники организмы носят название гидробионтов. Их качественный и количественный состав зависит от загрязнения водоемов и водотоков органическими веществами. Кроме того, они сами в процессе жизнедеятельности влияют на состав окружающей их водной

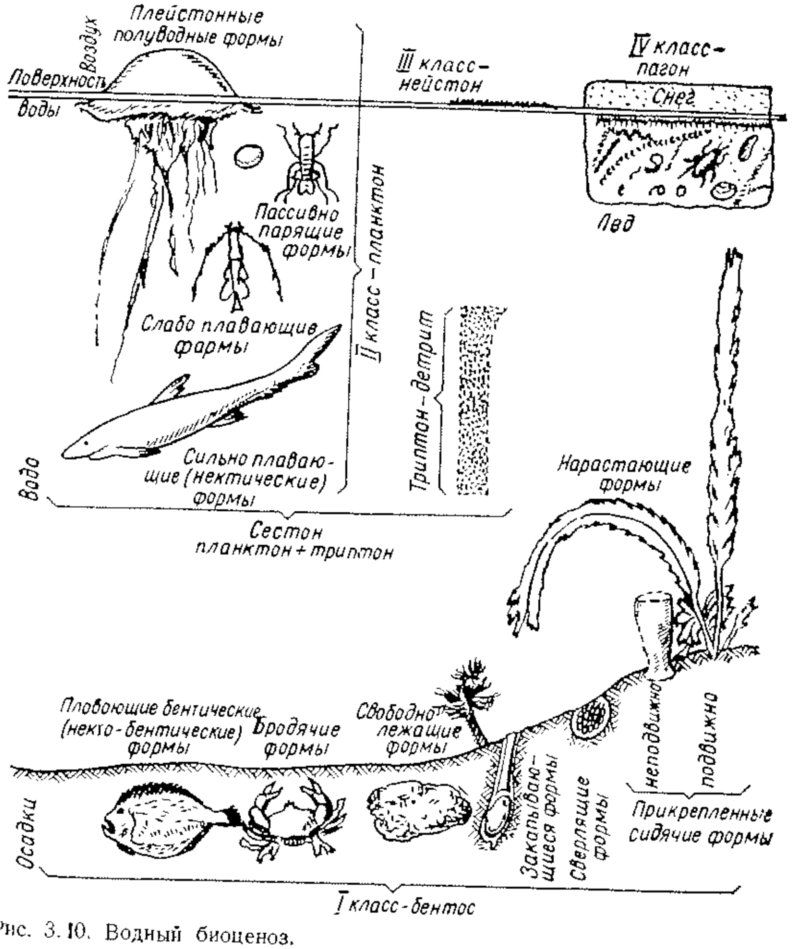


Рис. 3.10. Водный биоценоз.

среды. Местонахождение различных групп организмов в воде называется биотопом, а сосуществование их в определенном биотопе — биоценозом. Обычно биоценозы подразделяют на следующие четыре класса (рис. 3.10):

бентос — обитатели, пребывающие на дне водного источника; среди них различают неподвижно прикрепленные, прикрепляющиеся подвижно, сверлящие дно, закапывающиеся, свободно лежащие и ползающие по дну организмы;

планктон — обитатели, населяющие толщу воды от дна до поверхности; среди них встречаются пассивно парящие, слабо плавающие, сильно плавающие и полуподводные (плейтон) организмы; органические и неорганические остатки их, взвешенные в слое воды, называют детритом;

нейстон — организмы, обитающие в поверхностной пленке воды и приспособившиеся к жизни в специфических условиях ее поверхностного натяжения;

пагон — организмы, которые зимой в состоянии анабиоза находятся в толще льда, а весной оживают и пребывают среди планктона или бентоса (простейшие, коловратки, черви, моллюски, ракообразные и др.).

3.5.2.1. Зоо- и фитопланктон

Гидрофауна водоемов и водотоков подразделяется на две большие группы — одноклеточные и многоклеточные организмы. Эти группы охватывают различных представителей от примитивных корненожек, лишенных оболочки, до высокоорганизованных позвоночных рыб. В процессах самоочищения воды роль гидрофауны неразрывно связана с ее питанием. Особенно большое значение в данном случае имеют организмы, относящиеся к зоопланктону и зообентосу.

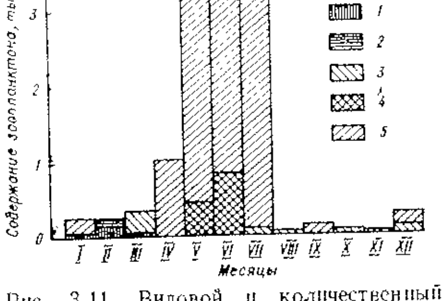


Рис. 3.11. Видовой и количественный состав зоопланктона вод р. Северского Донца (Харьковский водозабор):

1 — амебы; 2 — коловратки; 3 — инфузории; 4 — бактерии; 5 — бесцветные жгутиковые.

Для иллюстрации на рис. 3.11 приведен видовой и количественный состав зоопланктона, встречающегося в р. Северский Донец.

Гидрофлора источников определяется макро- и микрофитами.

К макрофитам относится высшая водная растительность, которая в водоемах и водотоках представлена большим количеством видов. В отличие от наземных дыхание у подводных растений происходит через всю оболочку листьев, проницаемую для газов. В результате фотосинтеза возрастает концентрация растворенного в воде кислорода и снижается содержание в ней свободной углекислоты. Одновременно наблюдается уменьшение БПК и количества аммонийных солей, а также увеличение нитратов, нитритов и окисляемости (за счет растительных остатков). В воде, прошедшей через заросли высшей водной растительности, значительно снижается количество взвешенных веществ вследствие прилипания их к слизистым поверхностям растений. Макрофиты выделяют в воду вещества типа фитонцидов, под воздействием которых погибают микробы группы кишечной палочки и патогенные микробы. В присутствии высшей водной растительности наблюдается также торможение процесса цветения воды. Несмотря на

некоторую положительную роль высшей водной растительности как биологического фактора, в целом зарастание водоемов следует считать отрицательным явлением, так как при этом происходит заболачивание и уменьшение полезной емкости водного источника, а отмирание и разложение биомассы растений увеличивает количество донных отложений и приводит к попаданию в воду органических веществ, т. е. к ее вторичному загрязнению.

В водоемах и водотоках с замедленным стоком при обильном зарастании их высшей водной растительностью появляются пахнущие вещества.

Микрофиты — водоросли, играющие огромную роль при формировании фитопланктона и фитобентоса. В составе этих организмов имеется хлорофилл, поэтому на свету они осуществляют фотосинтез. Их подразделяют на зеленые, синезеленые, диатомовые, эвгленовые и др. Зеленые водоросли, имеющие ярко-зеленую окраску, развиваются обычно в начале лета; синезеленые, содержащие кроме хлорофилла еще и растворимый в воде синий пигмент — фикоциан,— преимущественно во второй половине лета; диатомовые, также содержащие наряду с хлорофиллом растворимый в воде бурый пигмент — диатомин,— ранней весной и поздней осенью. Синезеленые водоросли являются единственными организмами, потребляющими три растворенных в воде газа — азот (включая аммиак), углекислоту и кислород; при фотосинтезе они, как и все другие водоросли, выделяют в окружающую среду кислород. Фотосинтез протекает при наличии света, углекислоты, благоприятной температуры, органических и неорганических соединений, необходимых для обмена веществ клеток водорослей. При развитии водной флоры основными биогенными элементами, необходимыми для процессов жизнедеятельности, являются углерод, азот, фосфор, калий, кальций, железо, марганец, медь, кремний и некоторые микроэлементы.

Особенно значительные осложнения процессов саморегулирования в водных биоценозах вызывает массовое развитие в теплые периоды года отдельных представителей альгофлоры, известное под названием цветения воды. В пресных водоемах цветение главным образом обусловливают упомянутые выше зеленые, диатомовые и синезеленые водоросли.

Благоприятные условия для цветения наблюдаются в искусственных водохранилищах, создаваемых на равнинных реках: медленное течение; увеличение площадей хорошо прогреваемых мелководий; возрастание прозрачности воды, что способствует проникновению в более глубокие слои водных масс светового потока; накопление в воде органических и биогенных веществ как за счет образования их в источнике при разложении растительности в зоне затопления, так и вследствие поступления их с затопленных почв, с обрабатываемых сельскохозяйственных полей, из населенных мест и др.

При цветении водоемов степной и лесостепной зон нашей страны усиленно развиваются три основных типа синезеленых водорослей: *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Microcystis* (рис. 3.12). Так, представители рода *Anabaena* появляются в фитопланктоне в весенний период, при температуре 14—16° С; с повышением температуры до 14—18° С доминирующее положение занимает *Aphanizomenon flos-aquae*, а при температуре 20—25° С интенсивно развиваются *Microcystis aeruginosa*.

Синезеленые водоросли способны использовать различные источники энергии для своего развития (фотосинтез, фоторедукцию, хемосинтез, гетеротрофную и фотогетеротрофную ассимиляцию органических веществ). Поэтому они способны заселять различные биотопы — поверхность, толщу воды, иловые отложения, аэробные, анаэробные участки водохранилищ — и выживать там, где погибают другие хлорофиллсодержащие организмы. Синезеленые водоросли потребляют незначительное количество фосфора для своего развития. С уменьшением его в окружающей среде в клетке аккумулируется органическая сера. Благоприятные факторы внешней среды, а также особенности метаболизма этих водорослей способствуют массовому их размножению, цикл которого регулярно повторяется. В период активного

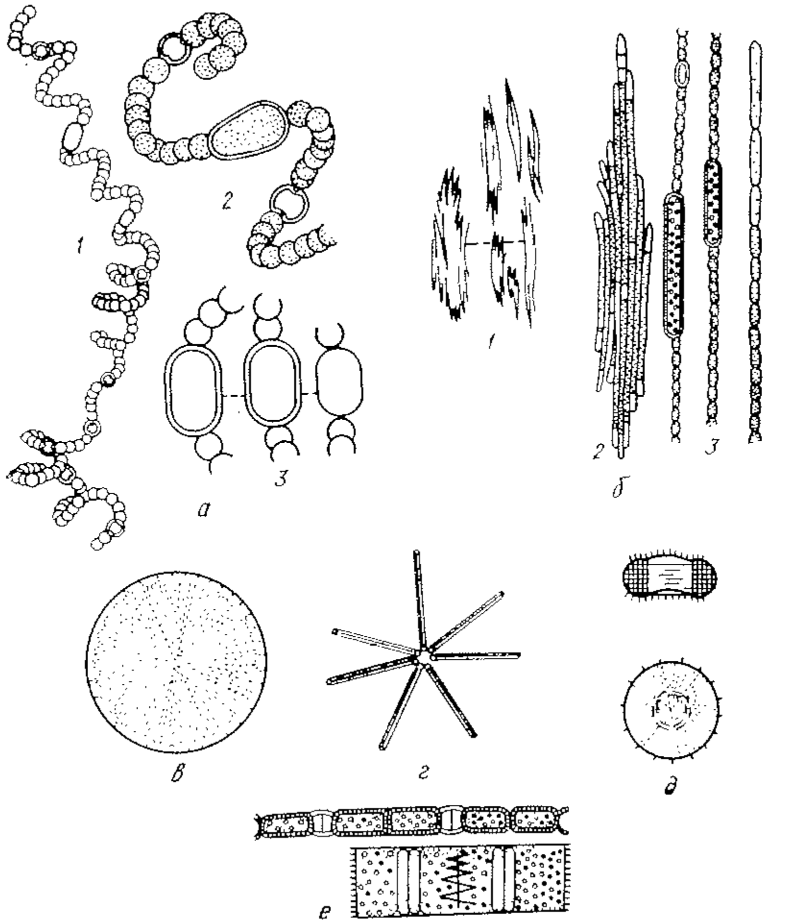
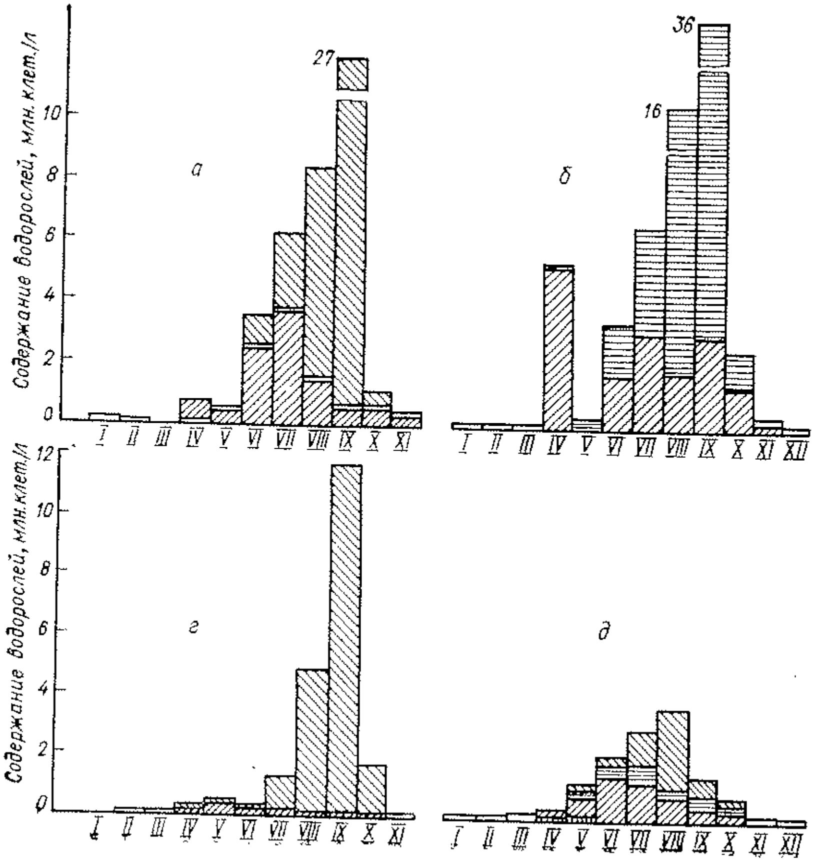


Рис. 3.12. Некоторые виды водорослей:

а — синезеленые Anabaena flos-aquae: 1 — общий вид; 2 — деталь звена; 3 — газовые вакуоли; б — синезеленые Aphanizomenon flos-aquae: 1 — общий вид пучков нитей; 2 — пучок нитей; 3 — части нитей; в — диатомовые Stephanodiscus astraea; г — диатомовые Asterionella formosa; д — диатомовые Stephanodiscus Hantzschii; е — диатомовые Melosira granulata.

размножения синезеленые водоросли выделяют в воду продукты метаболизма, которые подавляют ростовые процессы у других видов водорослей. В зависимости от характера внутриклеточных превращений и физиологического состояния клетки меняются как количество выделений, так и их качественный состав и биологическая активность. Развившись в большом количестве, синезеленые водоросли благодаря наличию в их колониях газовых вакуолей способны концентрироваться в верхних горизонтах и экранировать водную массу, чем создают световое голодание конкурентов.

Следует отметить, что при интенсивном цветении воды снижаются ее органолептические показатели и создаются значительные помехи в работе водо-



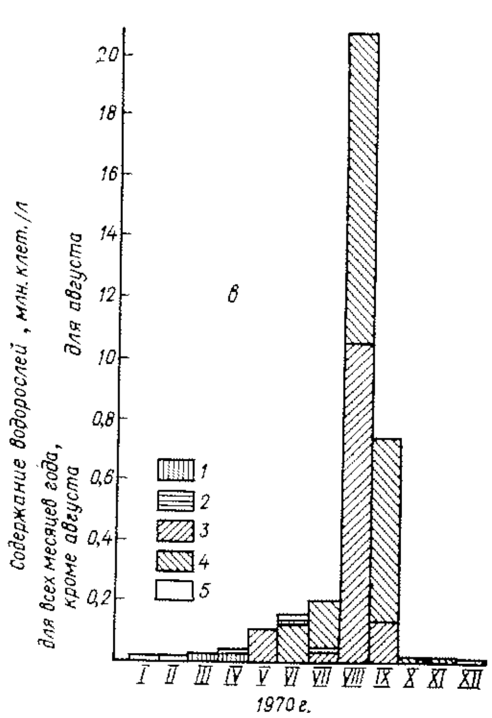


Рис. 3.13. Видовой и количественный состав фитопланктона вод рек Днепра, Десны и Северского Донца в районе водозаборов Киева (*а* — р. Днепр, *б* — р. Десна), Харькова (*в*), Днепропетровска (*г*), Запорожья (*д*): *1* — золотистые водоросли; *2* — зеленые; *3* — диатомовые; *4* — синезеленые; *5* — эвгленовые.

проводов. Окружающая среда отравляется неприятными запахами, которые вызывают тошноту, головные боли и являются причиной кишечных и кожных заболеваний, водных токсикозов.

Институт гидробиологии АН УССР установил, что в зоне умеренного цветения содержание аммиачного азота составляет 0,03—0,95 мг/л; в местах цветения, где биомасса достигает 10—50 кг/м^3, его образуется до 3 мг/л; бихроматная окисляемость превышает 1100 мг/л, что в 20—40 раз выше санитарной нормы для реки и водохранилища; содержание органического азота повышается в 30—150 раз, а концентрация фенолов доходит до 0,2 мг/л, что в 10 раз выше допускаемых санитарными требованиями норм. При брожении отмерших клеток водорослей содержание кислорода в воде падает до нуля, в результате чего возникают локальные заморы рыбы.

О динамике развития водорослей по сезонам года можно судить по видовому и количественному составу фитопланктона, встречающегося в Харьковском водозаборе р. Северский Донец и Киевских водозаборах на р. Днепр и Десна (рис. 3.13).

С апреля начинается весенне-летний период в развитии водорослей, который характеризуется постепенным увеличением их количества в воде; преобладают диатомовые водоросли. Зоопланктон до середины мая в воде практически отсутствует, а в конце периода не превышает 20—127 экз/л.

С июля по ноябрь (летне-осенний период) наблюдается максимальное развитие фитопланктона. В днепровской воде в нижнем бьефе Киевского водохранилища к концу июля развитие диатомовых водорослей замедляется, в то же время интенсивно развивается Microcystis aeruginosa. С августа резко снижается количество диатомовых водорослей; доминируют в это время сине-зеленые.

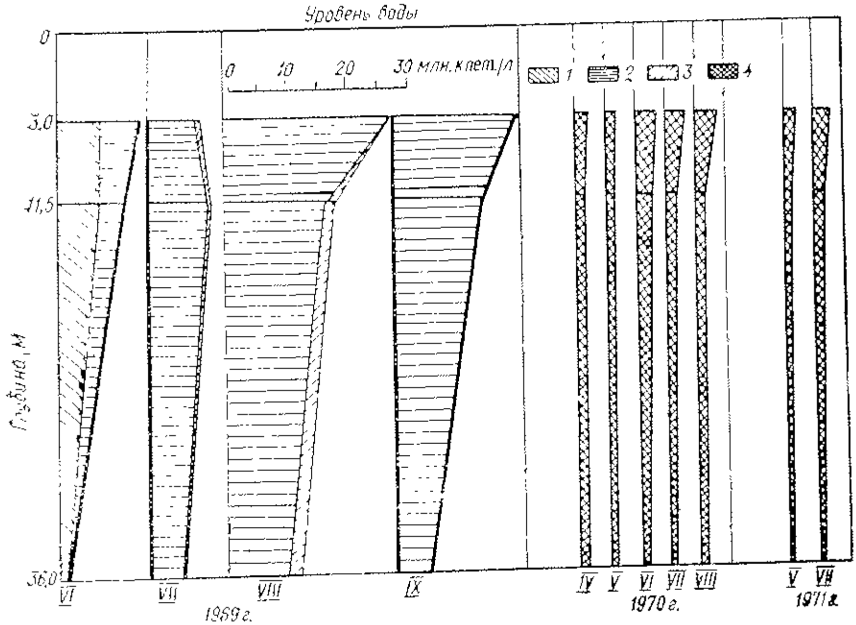


Рис. 3.14. Распределение фитопланктона по глубине в озере им. В. И. Ленина в районе водозабора г. Запорожье:

1 — диатомовые водоросли; 2 — сине-зеленые; 3 — зеленые; 4 — общее количество.

Для деснянской воды характерной особенностью этого периода года является массовое развитие в ней Pediastrum duplex (30%); синезеленые водоросли в деснянской воде в этот период отсутствуют. В водозаборе Харькова, на запруженном участке р. Северский Донец, диатомовые и синезеленые водоросли развиваются повсеместно. С середины октября наблюдается спад в развитии всех водорослей.

Для водозаборов гг. Днепропетровска и Запорожья, вода к которым поступает из озера им. В. И. Ленина на Днепре, наблюдается динамика развития водорослей, аналогичная описанной для р. Днепр у Киева, но со значительно меньшим общим содержанием фитопланктона.

Проведенные в водозаборе г. Запорожье исследования относительно распределения водорослей по горизонтам в толще воды показали (рис. 3.14), что они в основном располагаются в верхнем слое, на глубине 6—11,5 м. В отдельные периоды года при массовом развитии водорослей наблюдается их опускание даже до уровня 36 м. В ряде случаев при интенсивном развитии синезеленые водоросли вытесняют зеленые в нижние слои до глубины 36 м. Диатомовые водоросли успешно развиваются вместе с синезелеными в одних слоях воды. В июне, июле и августе происходит бурное размножение синезеленых водорослей. Обычно на глубинах более 15—20 м интенсивного развития водорослей не наблюдается. Это вызвано низкой температурой воды, захоронением в донных отложениях биогенных элементов, ухудшением светового режима донных масс и увеличением гидростатического давления на водорослевую клетку.

3.5.2.2. Бентосные организмы

Наличие бентосных организмов в открытых водных источниках имеет весьма существенное значение для характеристики этих источников. В зависимости от экологических факторов эти микроорганизмы подразделяют на морские, пресноводные, микроорганизмы соленых озер, болот, ручьев, рек, водопадов, горячих ключей и минеральных источников. В пресноводных источниках бентосные микроорганизмы принимают участие в очистке воды: органические вещества они минерализуют, а восстановленные вещества неорганического происхождения окисляют; доминирующая роль в этих процессах принадлежит микробам. Самым богатым на бактерии является поверхностный слой ила, который оказывает весьма существенное влияние на развитие и жизнедеятельность микроорганизмов в водоемах и водотоках. В самоочищении вод значительная роль принадлежит нитчатым серо- и железобактериям. Первые окисляют сероводород в соли серной кислоты, чем предохраняют рыбу от гибели; вторые — железо (II) в железо (III). На дне водоемов происходят также процессы брожения с образованием метана и угленкислоты. В 1 г ила содержится от 100 тыс. до 1 млн. бактерий, восстанавливающих сульфаты; от 10 до 100 тыс. тионовых, около 1000 нитрифицирующих, от 10 до 100 тыс. денитрифицирующих бактерий; около 100 анаэробных и такое же количество аэробных разрушителей клетчатки. В иле встречаются также бактерии, окисляющие метан и водород, возбудители брожения, анаэробный фиксатор атмосферного азота и др.

Процессу самоочищения водоемов способствует антагонизм микробов водоемов, действие прямых солнечных лучей, а также разбавление воды чистыми притоками. При оценке биоценозов, в которые входят как планктон, так и бентос, всегда следует учитывать большое значение бентоса. Так, если сравнительно чистая река имеет короткий, но сильно загрязненный участок, то планктонные организмы вышележащей чистой зоны могут проходить через загрязненный участок, не отмирая. Для загрязненного участка эти организмы совсем не показательны. Действительную степень загрязненности, характерную для данного участка, будут отражать бентосные организмы, прикрепленные к различным предметам на дне водоема. Чем выше скорость течения реки, тем

меньшее значение при оценке загрязненности следует придавать планктону. При медленном течении воды в водоеме санитарное значение планктона и бентоса идентично. Бентосные организмы аккумулируют загрязнения, имеющиеся в проносящейся мимо них воде. Таким образом, определяя биологическое обрастание дна, регистрируют как бы среднюю степень загрязнения исследуемого участка водного источника. Гидробиологический анализ помогает выяснить причины появления в воде запахов, привкусов, цветности и мутности, а также расшифровать причины возникновения эпидемий.

Для устранения отрицательных явлений, связанных с массовым развитием фитопланктона и ухудшением состава бентоса, необходимо проводить целый ряд мероприятий. При строительстве новых водохранилищ следует обеспечивать их максимальную проточность, минимальную изрезанность берегового бьефа, минимальную зону затопления сельскохозяйственных угодий, создавать глубины 15—20 м и минимальную протяженность зоны природных слоев со степенью кислородного насыщения менее 30%. Мелководные зоны необходимо засевать гидрофитной растительностью, которую периодически следует убирать. В существующих водохранилищах необходимо уменьшать приток пищевых ресурсов для водорослей за счет почвенных смывов и сточных вод, обязательно удалять водорослевые массы, локально (в первую очередь в очагах заражения водохранилищ) удалять иловые отложения, аккумулирующие значительные запасы биогенных элементов и органических веществ. Обязательным является повышение степени кислородного насыщения природных слоев воды за счет проведения дополнительной аэрации, что способствует усилению процессов минерализации, создает окислительные условия, снижает степень восстановленности среды и значительно ухудшает условия для размножения синезеленых водорослей, одновременно улучшая качество воды. По данным Института гидробиологии АН УССР, повышение степени кислородного насыщения придонных слоев в пределах 60—90% за счет искусственной аэрации можно отнести к числу наиболее перспективных мероприятий по повышению качества воды и устранению массового развития синезеленых водорослей.

3.6. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИМЕСЕЙ ПРИРОДНЫХ ВОД И РЕКОМЕНДУЕМЫЕ СПОСОБЫ ИХ УДАЛЕНИЯ

3.6.1. Основные показатели качества питьевой воды

3.6.1.1. Органолептические и физиологические критерии

Подготовка пригодной для питья воды должна обеспечивать такой ее качественный состав, который бы не нарушал нормального функционирования организма человека. Основными требованиями, предъявляемыми к питьевой воде, являются безопасность в эпидемическом отношении, безвредность по токсикологическим показателям, хорошие органолептические показатели и пригодность для хозяйственных нужд.

Оптимальная температура воды для питьевых целей находится в пределах 7—11°С. Наиболее близки к этим условиям во́ды подземных источников, которые отличаются постоянством температуры. Их в первую очередь рекомендуется использовать для хозяйственно-питьевого водоснабжения.

Органолептические показатели (мутность, прозрачность, цветность, запахи и привкусы) воды, потребляемой для хозяйственно-питьевых целей, должны соответствовать нормам ГОСТ 2874—73. Эти показатели определяются веществами, встречающимися в природных водах, добавляемыми в процессе обработки воды в виде реагентов и появляющимися в ре-

зультате бытового, промышленного и сельскохозяйственного загрязнения водоисточников. К химическим веществам, влияющим на органолептические показатели воды, кроме нерастворимых примесей и гуминовых веществ относятся встречающиеся в природных водах или добавляемые в них при обработке хлориды, сульфаты, железо, марганец, медь, цинк, алюминий, гексамета- и триполифосфат, соли кальция и магния; допустимые концентрации этих веществ приведены в п. 3.6.1.4. Допустимые концентрации химических соединений, попадающих в природные воды с бытовыми, промышленными и сельскохозяйственными стоками, устанавливаются для источников централизованного водоснабжения Министерством здравоохранения СССР.

Водородный показатель pH большинства природных вод близок к 7. Постоянство pH воды имеет большое значение для нормального протекания в ней биологических и физико-химических процессов, приводящих к самоочищению. Для воды хозяйственно-питьевого назначения он должен находиться в пределах 6,5—8,5.

Количество сухого остатка характеризует степень минерализации природных вод; оно не должно превышать 1000 мг/л и лишь в отдельных случаях допускается 1500 мг/л. При употреблении воды с повышенным солесодержанием наблюдается гиперминерализация организма человека, что приводит к появлению различных функциональных заболеваний.

Жесткость природных вод, по-видимому, не является вредной для организма, однако наличие ионов кальция и магния в воде в большом количестве нежелательно, так как делает ее непригодной для хозяйственно-бытовых нужд; норма общей жесткости — 7 мг · экв/л, максимальная допустимая величина — 10 мг · экв/л.

Сумма концентраций хлоридов и сульфатов, придающих привкус воде, выраженная в долях максимальных допустимых величин каждого из них в отдельности, не должна превышать единицу.

Железо и марганец ухудшают органолептические показатели природных вод и могут создать условия для развития в трубопроводах железистых и марганцовистых бактерий, способных забивать, а иногда и полностью закупоривать водопроводные трубы. В подземных водах, не подвергаемых по согласованию с органами санитарного надзора обезжелезиванию, может быть допущено содержание железа 1 мг/л.

Остаточный алюминий, появляющийся в виде гидроксида в очищенной воде в результате обработки алюминиевыми коагулянтами, увеличивает ее мутность; присутствие его в количествах, превышающих допустимые нормой, может обусловить образование осадка в отобранной потребителем воде.

Окисляемость воды является важным гигиеническим показателем ее качества. Резкое повышение окисляемости свидетельствует о загрязнении водного источника и необходимости проведения соответствующих мероприятий в случае его использования.

Азотсодержащие вещества (аммиак, нитриты и нитраты) образуются в воде в результате протекания химических процессов и гниения растительных остатков, а также за счет разложения белковых соединений, попадающих почти всегда со сточными бытовыми водами. Конечным продуктом распада белковых веществ является аммиак. Присутствие в воде аммиака растительного или минерального происхождения не опасно в санитарном отношении. Воды, причиной образования аммиака в которых является разложение белковых веществ, непригодны для питья. По наличию в воде тех или иных азотсодержащих соединений судят о времени ее загрязнения. Наличие в воде аммиака и отсутствие нитритов указывает на свежее загрязнение. Совместное присутствие этих веществ свидетельствует о том, что с момента загрязнения уже прошло некоторое время. Отсутствие аммиака при наличии нитритов и особенно нитратов указывает, что загрязнение воды произошло давно и вода за это время уже самоочистилась. Пригодной для питьевых целей считается вода, содержащая лишь следы аммиака и нит-

ритов, а по стандарту допускается содержание не более 10 мг/л нитратов. При наличии в воде более 50 мг/л нитратов наблюдается нарушение окислительной функции крови — метгемоглобинемия.

Кремнекислота, присутствующая в природных водах в количестве 30—40 мг/л, не вредна для здоровья и не учитывается при санитарно-гигиенической оценке воды.

Углекислота встречается в бо́льших или меньших количествах во всех природных водах. Часть ее, находящаяся в равновесии с гидрокарбонатами, не вступает в химические реакции. Эта углекислота называется равновесной или инактивной. Избыточная свободная (агрессивная) углекислота является причиной коррозионной активности вод, приводящей к ухудшению их органолептических свойств. При недостатке равновесной углекислоты происходит образование карбонатных отложений.

Кислород попадает в воду из воздуха в результате растворения его, а также благодаря фотосинтезу, осуществляемому населяющими поверхностные воды зелеными организмами. Наличие органических веществ и легкоокисляющихся неорганических соединений приводит к снижению концентрации кислорода в воде и ухудшению ее как среды для развития ряда организмов (рыб, аэробных микробов). Уменьшение содержания растворенного в воде кислорода при ее пятисуточном хранении (биохимическое потребление кислорода — $БПК_5$, мг/л) является важной гигиенической величиной, характеризующей загрязнение воды органическими веществами.

Сероводород может содержаться в природных водах в небольших количествах. Он придает воде неприятный запах, вызывает развитие серобактерий и интенсифицирует процесс коррозии металлов.

Токсические вещества (бериллий, молибден, мышьяк, селен, стронций и др.), а также радиоактивные вещества (уран, радий и стронций-90) попадают в воду с промышленными стоками и в результате длительного соприкосновения воды с пластами почвы, содержащими соответствующие минеральные соли. Содержание этих веществ в воде лимитировано ГОСТ 2874—73. При наличии в воде нескольких токсических или радиоактивных веществ сумма концентраций или излучений, выраженная в долях концентраций, допустимых для каждого из них в отдельности, не должна превышать единицу:

$$\frac{c_1}{C_1} + \frac{c_2}{C_2} + \cdots + \frac{c_n}{C_n} \leqslant 1,$$

где $c_1, c_2, \ldots, c_n$ — содержание токсических (радиоактивных) веществ, мг/л (Кн/л); $C_1, C_2, \ldots, C_n$ — нормы по стандарту, мг/л (Кн/л).

В последнее время особую роль в нормальной жизнедеятельности человека отводят так называемым микро-, или рассеянным, элементам. В состав тканей живых организмов кроме основного — углерода — входят следующие десять элементов: натрий, магний, калий, кальций, фосфор, сера, хлор, водород, азот и кислород; к этому списку следует добавить еще железо, если в организме имеется гемоглобин. Установлено также большое влияние микроколичеств ряда элементов на динамику физиологических процессов у человека и животных — доказано участие микроэлементов в кровеобразовании, размножении, росте и др.

Связь многих заболеваний с концентрацией микроэлементов в окружающей среде установлена А. П. Виноградовым, который назвал районы распространения этих болезней биогеохимическими провинциями, а сами болезни — биогеохимическими эндемиями. Широко известно распространение зоба и кариеса зубов при недостатке иода и фтора в воде и, наоборот, подагры, уровского заболевания, пятнистой эмали зубов при избытке в ней молибдена, стронция и фтора; имеется много данных о влиянии ряда микроэлементов на возникновение злокачественных (уран, кадмий, никель, хром) и сердечно-сосудистых (цинк, кадмий) заболеваний, диабета (хром), мульти-

склероза, болезни Паркинсона (марганец), распространенной на Дальнем Востоке болезни Итаиитаи (кадмий), балканской нефропатии (уран, кадмий), болезни «черные ноги» (мышьяк). Болезнь Кашин-бека связывают с высокой концентрацией в воде органических поллютантов, причиной амфиотрофного латерального склероза считают недостаток в окружающей среде магния и марганца. Имеются сведения о канцерогенности некоторых металлов: никель (и его соединения), кадмий обусловливают возникновение злокачественных новообразований; недостаточно пока данных о канцерогенности мышьяка и селена; районы с повышенным содержанием соединений селена отличаются высоким фоном сосудистых заболеваний.

Цинк, относящийся к токсическим примесям воды (в питьевых водах его содержание не должно превышать 5,0 мг/л), является очень важным для человека микроэлементом: его недостаток может вызвать дефекты в скелетных тканях, печени; установлена зависимость между дефицитом цинка в биосфере и такими заболеваниями, как атеросклероз, цирроз печени, рак легких; увеличение его содержания в окружающей среде, как и меди и кобальта, обусловливает заболевание глаукомой.

Фтор должен присутствовать в питьевых водах в количестве 0,7—1,5 мг/л; более высокое его содержание обусловливает почернение и разрушение эмали зубов, недостаток — усиливает кариес зубов. Если на станциях обработки воды производится фторирование воды, то содержание фтора в исходной воде допускается равным 70—80% норм, указанных в п. 3.6.1.4.

Иод — также необходимый компонент питьевой воды: отсутствие его или недостаточное содержание (менее 10^{-8} мг/л) может вызвать появление у населения эндемического зоба.

Уран, радий, стронций-90, торий, калий-40 (стандартом нормировано содержание трех первых) попадают в воду при выщелачивании горных пород. Их содержание может уменьшаться благодаря способности сорбироваться различными веществами. Радиоактивность речных вод (особенно это касается малых рек) зависит от радиоактивности дренирующих горных пород.

Уран, в основном определяющий природную радиоактивность, токсичен. Он поступает в живые организмы главным образом с водой и не аккумулируется ими.

При попадании радиоактивных веществ в организм человека он подвергается внутреннему и внешнему облучению, различающимся по своему действию: в первом случае доминирующая роль принадлежит α- и β-лучам, во втором — γ-лучам. Установлена зависимость частоты возникновения злокачественных новообразований при совместном действии этих лучей от уровня облучения и распределения его фазы во времени.

3.6.1.2. Бактериологические и биологические критерии

Для полной характеристики источника водоснабжения данные химического анализа воды должны быть дополнены результатами бактериологических и биологических исследований.

В водной среде развиваются микробы, вызывающие бруцеллез, брюшной тиф, паратиф, дизентерию, инфекционную желтуху, острый гастроэнтерит, полиомиелит, сибирскую язву, туляремию, холеру и др. Обычно о загрязнении патогенными бактериями судят по наличию в воде легко определяемых кишечных палочек.

В соответствии с ГОСТ 2761—57 пригодным для водоснабжения только при хлорировании считается такой источник, в 1 л воды которого среднее количество кишечных палочек (коли-индекс) составляет 1000 клеток (коли-титр 1,0), а при полной очистке и хлорировании — 10 000 клеток (коли-титр 0,1).

В хозяйственно-питьевой воде по нормам ГОСТ 2874—73 допускается содержание не более 3 кишечных палочек в 1 л (коли-титр более 300, колииндекс не более 3) и не более 100 микробов (всех видов) в 1 мл; водные организмы должны отсутствовать.

При биологической оценке источников водоснабжения следует учитывать, что открытые водоемы и водотоки населяют весьма сложные биоценозы. Используя шкалу, предложенную Кольквитцем и Марссоном, по наличию гидробионтов в водоеме или водотоке можно определить категорию загрязненности воды, так называемую зону сапробности. Существуют следующие виды этой зоны:

п о л и с а п р о б н а я з о н а (зона сильнейшего загрязнения), вода которой содержит множество остатков погибших растений и животных, богатых белками, жирами, клетчаткой и продуктами разложения. В такой воде протекают гнилостные процессы анаэробного типа, развиваются организмы, стойкие к повышенным концентрациям сероводорода, углекислоты, метана и других органических веществ;

м е з о с а п р о б н а я з о н а (зона средней загрязненности), в воде которой протекает минерализация органического вещества с преобладанием окислительных процессов. Микробы переводят азот аммонийных солей в нитриты, сероводород — в соли серной кислоты, органические вещества минерализуются до углекислого газа и воды. Эта зона делится на α- и β-мезосапробные зоны, которые отличаются интенсивностью окисления. Для α-мезосапробной зоны характерно наличие в воде организмов, хорошо переносящих недостаток кислорода и устойчивых к углекислоте. В воде β-мезосапробной зоны наиболее интенсивно протекает минерализация и полностью заканчивается окисление органических веществ; содержание бактерий доходит до 100 тыс. на 1 мл воды;

о л и г о с а п р о б н а я з о н а (зона чистой воды), в воде которой органические вещества почти отсутствуют. Процессы окисления нитритов в нитраты здесь заканчиваются; железобактерии окисляют железо (II) в железо (III). Число бактерий в воде этой зоны находится в пределах 1—10 тыс. на 1 мл.

Совещанием руководителей водно-хозяйственных органов стран — членов Совета Экономической Взаимопомощи предложена классификация зон сапробности, мало отличающаяся от описанной шкалы. Однако в нее введен как показатель качества воды количественный состав организмов, оцениваемый в баллах по соответствующей формуле и определяющий категорию сапробности источника.

В связи с тем что эти классификации пригодны лишь для оценки водных источников, загрязнения в которых обусловлены бытовыми сточными водами, предложена более общая градация сапробности, пригодная и в случае поступления в водоемы промышленных стоков.

3.6.1.3. Бактериологические показатели качества природных вод, используемых для водоснабжения (ГОСТ 2761—57)

В таблице приводятся значения коли-титра и коли-индекса, характеризующих пригодность воды для водоснабжения.

Пригодность воды к использованию	Коли-титр	Коли-индекс	Пригодность воды к использованию	Коли-титр	Коли-индекс
При условии полной очистки и хлорирования	0,1	10 000		0,6	1 670
	0,15	6 670		0,7	1 430
	0,2	5 000		0,8	1 250
	0,3	3 330		0,9	1 110
	0,4	2 500	При условии только хлорирования	1,0	1 000
	0,5	2 000			

3.6.1.4. Требования к качеству питьевой воды (ГОСТ 2874—73)

Показатель	Единица измерения	Норма	Номер ГОСТа на определение
Запахи и привкусы при 20° С	балл	⩽2	3351—46
Цветность	град	⩽20	3351—46
Мутность	мг/л	⩽1,5	3351—46
Водородный показатель pH	—	6,5—8,5	—
Сухой остаток	мг/л	⩽1000	18164—72
Хлориды	мг/л	⩽350	4245—72
Сульфаты	мг/л	⩽500	4389—72
Железо	мг/л	⩽0,3	4011—72
Марганец	мг/л	⩽0,1	4974—72
Медь	мг/л	⩽1,0	4388—72
Цинк	мг/л	⩽5,0	18293—72
Остаточный алюминий	мг/л	⩽0,5	18165—72
Гексаметафосфат	мг/л	⩽3,5	18309—72
Триполифосфат	мг/л	⩽3,5	18309—72
Общая жесткость	мг · экв/л	⩽7,0	4151—72
Бериллий	мг/л	⩽0,000 2	18294—72
Молибден	мг/л	⩽0,5	18308—72
Мышьяк	мг/л	⩽0,05	4152—72
Нитраты	мг/л	⩽10,0	18826—73
Полиакриламид	мг/л	⩽2,0	—
Свинец	мг/л	⩽0,1	18293—72
Селен	мг/л	⩽0,001	—
Стронций	мг/л	⩽2,0	—
Фтор для климатических районов			
I, II	мг/л	1,5	4386—72
III	мг/л	1,2	4386—72
IV	мг/л	0,7	4386—72
Уран природный и уран-238	мг/л	⩽1,7	18921—73
Радий-226	Ки/л	⩽1,2 · 10^{-10}	18912—73
Стронций-90	Ки/л	⩽4,0 · 10^{-10}	18913—73
Общее количество бактерий	шт./мл	⩽100	18963—73
Коли-индекс	шт./л	⩽3	18963—73
Коли-титр	мл/шт.	>300	18963—73

Примечания: 1. По согласованию с органами санитарно-эпидемиологической службы допускается использование воды с цветностью до 35 град, содержанием сухого остатка — до 1500 мг/л. Содержание железа в воде, поступающей в водопроводную сеть, может достигать 1,0 мг/л; общая жесткость не должна превышать 10 мг · экв/л. 2. При применении серебра для консервирования воды содержание его ионов не должно превышать 0,05 мг/л.

3.6.2. Минерализация и ионный состав воды для ирригации и нужд сельского хозяйства

3.6.2.1. Общие требования

Ирригационные качества природных вод зависят от общей минерализации и соотношения основных ионов. В условиях недостаточного дренирования содержание солей в поливных водах не должно превышать 1—1,5 г/л, при усиленном дренировании — 3 г/л. В зависимости от ионного состава воды повышенной минерализации могут действовать на растительность более или менее отрицательно. Особенно вредно накопление в почве ионов натрия при

содержании больших количеств гидрокарбонатных и карбонатных ионов. Для оценки ионного состава ирригационных вод предложены различные показатели (см. п. 3.6.2.2).

Наиболее пригодны для орошения воды гидрокарбонатно-кальциевой группы II и III типа по О. А. Алекину (см. п. 3.7.1) с минерализацией 1—1,5 г/л; при использовании вод I типа ($[HCO_3^-] > [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$) к ним необходимо добавлять гипс. Рядом исследователей установлено, что для полива овощных культур на черноземных почвах УССР могут применяться сульфатные и сульфатно-хлоридные воды с минерализацией 3—4 г/л при соотношении ионов по М. Ф. Буданову меньше 0,7.

Вода, применяемая для водопоя животных, зверей и птиц на фермах, должна отвечать требованиям, предъявляемым к воде, предназначенной для хозяйственно-питьевых целей. Поэтому выбор источника водоснабжения в данном случае также производится с учетом требований ГОСТ 2761—57. В местностях, где отсутствует питьевая вода, допускается для водопоя животных подавать воду с повышенной минерализацией; количество питьевой воды для обслуживающего персонала и для технологических нужд должно быть достаточным. Допустимый минеральный состав вод, используемых для водопоя животных, не указанных в таблице (см. п. 3.6.2.3), зверей и птицы, в каждом отдельном случае согласовывается с органами санитарного надзора.

3.6.2.2. Показатели ирригационной оценки вод разного ионного состава

Данные	Зависимость
По Стеблеру с учетом классификации О. А. Алекина (см. п. 3.7.1)	Для вод I типа $K_a = \frac{204}{(Cl^-)} \leqslant 18$
	» » II » $K_a = \frac{6620}{(Na^+) + 2,6\,(Cl^-)} \leqslant 18$
	» » III » $K_a = \frac{662}{(Na^+) - 0,32\,(Cl^-) + 0,43\,(SO_4^{2-})} \leqslant 18$
По М. Ф. Буданову	$\frac{[Na^+]}{[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]} \leqslant 0,7$; $\frac{[Na^+]}{[Ca^{2+}]} \leqslant 1$;
	$\frac{\sum_i}{[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]} \leqslant 4$
По А. М. Можейко и Т. К. Воротник	$\frac{[Na^+] \cdot 100}{[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] + [Na^+] + [K^+]} \leqslant 66\%$
По циркуляру № 969 Департамента сельского хозяйства США	$\frac{[Na^+]}{\sqrt{\frac{[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]}{2}}} \leqslant 8$;
	электропроводность $\leqslant 2500$ Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$

Примечание. В круглых скобках приведены концентрации ионов в мг/л, в квадратных — в мг · экв/л.

3.6.2.3. Минеральный состав воды, допускаемой для водопоя животных

Видовые группы животных	Возраст	Предельное содержание, мг/л			Общая жесткость, мг · экв/л
		сухого остатка	хлоридов	сульфатов	
Крупный рогатый скот	Взрослые животные	2400	600	800	18
	Телята и ремонтный молодняк	1800	400	600	14
Свиньи	Взрослые животные	1200	400	600	14
	Поросята и ремонтный молодняк	1000	350	500	12
Лошади	Взрослые животные	1000	400	500	15
	Жеребята и ремонтный молодняк	1000	350	500	12
Овцы	Взрослые животные	5000	2000	2400	45
	Ягнята и ремонтный молодняк	3000	1500	1700	30

3.6.3. Допустимые примеси в технической воде

Выбор источника производственного водоснабжения осуществляется с учетом предъявляемых потребителем требований к качеству воды. Для промышленных целей разрешается потреблять только поверхностные воды, в том числе воды морей и океанов. Подземные воды используются лишь в случаях необходимости использования для выполнения технологических процессов воды с температурой до 15°С и при наличии запасов этих вод, достаточных для обеспечения хозяйственно-питьевого и промышленного водоснабжения; допускается также применять геотермальные воды.

3.6.3.1. Требования к свойствам и качеству охлаждающей воды

Вода широко используется для охлаждения технологического оборудования — металлургических печей, двигателей внутреннего сгорания, компрессоров, конденсаторов паровых турбин, химической аппаратуры. Для обеспечения наибольшего эффекта вода должна обладать возможно более низкой температурой, а поверхности теплообмена должны быть свободны от обрастаний и отложений.

Причиной образования отложений является присутствие в природной воде гидрокарбоната кальция, который при нагревании воды до 50—60°С распадается с образованием карбоната кальция, выделяющегося в виде твердой фазы на стенках аппаратуры. Взвешенные, грубосуспендированные вещества в воде нежелательны, так как они образуют отложения, которые захватываются частицами выпадающих солей, увеличивая толщину накипи. Вода должна быть коррозионно-неактивной, содержание железа в ней не должно превышать 0,1 мг/л.

Вода для охлаждения не должна способствовать биологическим обрастаниям поверхностей, так как температурные условия, связанные с процессами охлаждения, очень интенсифицируют этот процесс.

Охлаждаемая аппаратура	Температура, °С		Взвешенные вещества, мг/л		Способность к карбонатным и другим солевым отложениям		Способность к обрастанию
	нормальная	кратковременная	нормальные	кратковременные	нормальная	кратковременная	
Холодильники неогневого нагрева (конденсаторы паровых турбин)	25	28	200	1000	Термостабильная	Ограниченно термостабильная	Должна быть устранена
Холодильники огневого нагрева (металлургических печей)	35	55	100	500	То же	То же	Не имеет значения
Теплообменная аппаратура неогневого нагрева (охладители масла, воздуха, газа, бензола и других продуктов)	20	25	40	200	» »	» »	Должна быть устранена

3.6.3.2. Требования к воде для паросилового хозяйства

Вода, используемая для питания паровых котлов, должна быть освобождена в бо́льшей или меньшей степени (в зависимости от типа котлов) от солей жесткости и взвешенных веществ, кислорода. Прозрачность питательной воды обычно не ниже 50 см по шрифту, т. е. больше, чем прозрачность питьевой воды.

Показатель	Котлы					
	жаротрубные	водотрубные	большой производительности	высокого давления	барабанные	прямоточные и около- и сверхкритических параметров
	Давление, МПа · 10⁻¹					
	5—15	15—25	25—50	50—100	100—185	100—300
Жесткость общая, мг · экв/л	0,35	0,15	0,05	0,035	0,005	0,003
Кремнекислота (SiO_2), мг/л	Не нормируется					0,02
Углекислота свободная (CO_2), мг/л	Следы					
Кислород (O_2), мг/л	1,0	0,5	0,01	0,01	0,01	0,01
Соединения натрия (Na_2SO_4), мг/л	Не нормируются					0,02
Соединения железа (Fe_2O_3), мг/л	—	—	—	—	0,01	0,01
Соединения меди (CuO), мг/л	—	—	—	—	0,005	0,005
Нитраты и нитриты (NO_3^- и NO_2^-), мг/л	—	—	—	—	0,02	0,02
Смазочные масла, мг/л	10	5	2	1	0,5	Следы
pH	—	—	≥7	≥7	7,0—8,5	7,0—8,5

3.6.3.3. Требования к качеству воды для различных отраслей промышленности

К воде, используемой для технологических целей, предъявляются специальные требования, которые диктуются условиями производства. В зависимости от назначения различают:

воду, используемую для добычи, отмывки, гидротранспортировки материалов, а также для обогащения руд полезных ископаемых;

воду, соприкасающуюся с продукцией;

воду, входящую в состав продукта и сохраняющую свою индивидуальность или вступающую с ним в химическую реакцию.

В первом случае требуется освободить воду лишь от грубодисперсной взвеси; в двух последних случаях предъявляются такие требования, как к хозяйственно-питьевой воде, а иногда и значительно более высокие.

Наименование предприятия	Требования к воде
Молочные, консервные и некоторые другие заводы пищевой промышленности	Соответствие нормам, предъявляемым к хозяйственно-питьевой воде
Сахарные заводы	То же; должны отсутствовать вещества, вызывающие брожение в диффузорах; количество солей — минимальное
Пивоваренные заводы	То же; отсутствие гипса, препятствующего брожению солода
Винокуренные заводы	То же; не должна содержать хлоридов кальция и магния, ухудшающих брожение дрожжей
Крахмальные заводы	То же; не должна содержать органических веществ, сообщающих бурую окраску продукту при сушке; недопустимо также наличие грибков и железа, обусловливающего желтое окрашивание крахмала
Предприятия фотопромышленности, текстильные и бумажные фабрики	То же; небольшие количества хлоридов и органических веществ, отсутствие железа, марганца, кремнезема
Предприятия искусственных волокон	То же; окисляемость не выше 2 мг/л, жесткость не более 0,2—0,7 мг · экв/л, содержание железа и марганца не выше 0,03 мг/л
Шелкоткацкие и шелкокрасильные фабрики	То же; должна быть мягкой, не содержать даже следов железа и окрашенных веществ
Кожевенные производства	Вода должна быть мягкой, не содержащей гнилостных бактерий и грибков, уменьшающих прочность кожи

3.6.3.4. Требования к воде для заводнения нефтяных пластов

При добыче нефти с заводнением нефтяных пластов используемая вода не должна способствовать закупорке фильтрующей поверхности скважин и уменьшать пористость продуктивного пласта за счет образования в нем нерастворимых соединений.

Закупорка пор в основном обусловливается наличием в воде взвешенных веществ (норма до 1 мг/л), нефти (норма менее 1 мг/л) и соединений железа (норма до 0,2 мг Fe/л), образующего тончайшие суспензии. Иногда обогащение воды железом происходит при протекании ее по трубопроводам. В этом

случае рекомендуется проводить стабилизационную обработку воды для нанесения на внутреннюю поверхность труб защитных пленок: карбонатной, фосфатной или силикатной.

Уменьшению пористости пласта способствуют присутствующие в воде гидрокарбонаты и кислород. При нагреве закачиваемой воды в пласте гидрокарбонаты разлагаются с выделением карбоната кальция, а кислород окисляет содержащиеся в пластовых водах сероводород и железо (II) с образованием осадков.

3.7. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД И ИХ ПРИМЕСЕЙ

3.7.1. Классификация природных вод по химическому составу растворенных в них веществ

В ряде случаев для выявления некоторых свойств воды представляет интерес определение гипотетического состава растворенных в ней солей. Методов нахождения их состава может быть несколько, однако для обработки воды целесообразно определить соли, последовательно образующиеся при повышении pH среды. Диаграмму состава таких солей строят следующим образом: на двух параллельных шкалах в последовательности, приведенной на рис. 3.15, откладывают в масштабе значения концентраций катионов и анионов в миллиграмм-эквивалентах на литр, на третьей шкале — концентрации искомых солей, учитывая, что при pH 8,5 заканчивается выделение гидроксидов Fe (III) и Fe (II), при pH 8,5—9 осаждается карбонат кальция, а при pH > 10—10,3 образуется гидроксид магния. На первых двух шкалах диаграммы катионы расположены в порядке возрастания основных свойств, а анионы — в порядке возрастания кислотных свойств.

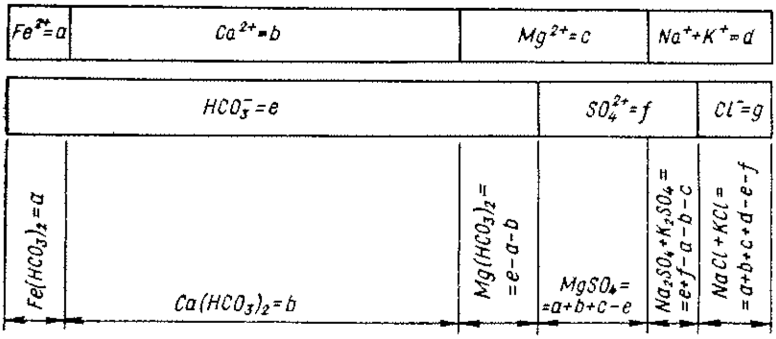


Рис. 3.15. Состав солей, выделяющихся из природных вод при повышении pH среды.

В классификации природных вод, предложенной гидрохимиками, учитывается только состав растворенных в них примесей. Не останавливаясь на схемах, в которых применяется понятие о типотетических солях, присутствующих в воде, отметим, что во всех остальных классификациях учитываются преимущественно 6 главных ионов ($K^+ + Na^+$, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-), которые наиболее распространены в природных водах.

Системой С. А. Щукарева, включающей 49 классов вод, предусматривается использование в качестве классификационного признака наличие в них ионов с концентрациями свыше 12,5% их общего содержания в миллиграмм-эквивалентах (рис. 3.16). Обычно по этому признаку дают и названия водам: хлоридно-натриевые, карбонатно-сульфатно-кальциевые и т. д.

В классификации О. А. Алекина (для вод с минерализацией до 50 г/дм^3) сочетается принцип деления по преобладающим ионам с учетом соотношения между ними. В соответствии с этим положением все воды делятся на три класса: гидрокарбонатные (и карбонатные), сульфатные и хлоридные. В каждом классе выделяются три группы по преобладающему в них катиону (Ca^{2+}, Mg^{2+} и $Na^{+} + K^{+}$). В каждой группе выделяются три типа вод, различающихся соотношением концентраций ионов (мг · экв): I — $[HCO_3^-] > [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$; II — $[HCO_3^-] < [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] < [HCO_3^-] + [SO_4^{2-}]$; III — $[HCO_3^-] + [SO_4^{2-}] < [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$; IV — $[HCO_3^-] = 0$ (для кислых вод). Классификация представлена на рис. 3.17. Пользуясь этой классификацией, можно характеризовать свойства природных вод и их генезис.

Mg^{2+}	1	8	15	22	29	36	43
Ca^{2+}, Mg^{2+}	2	9	16	23	30	37	44
Ca^{2+}	3	10	17	24	31	38	45
Na^{+}, Ca^{2+}	4	11	18	25	32	39	46
Na^{+}	5	12	19	26	33	40	47
Na^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}	6	13	20	27	34	41	48
Na^{+}, Mg^{2+}	7	14	21	28	35	42	49
	SO_4^{2-} Cl^- HCO_3^-	SO_4^{2-} HCO_3^-	HCO_3^-	HCO_3^- Cl^-	Cl^-	SO_4^{2-} Cl^-	SO_4^{2-}

Рис. 3.16. Классификация ионных примесей воды С. А. Щукарева.

Удобным для сравнения химического состава различных вод является график-квадрат Н. И. Толстихина (рис. 3.18), на котором анионы и катионы приведены в процентах общего их содержания в миллиграмм-эквивалентах. Стороны квадрата являются координатами, на которых откладывается содержание ионов: на верхней и нижней сторонах — $K^{+} + Na^{+}$ и $Ca^{2+} + Mg^{2+}$; на боковых — $HCO_3^- + CO_3^{2-}$ и $Cl^- + SO_4^{2-}$. На треугольных диаграммах С. А. Дурова откладывают соответственно содержание анионов и катионов, находящихся в природных водах, а в квадрате — их сочетание (рис. 3.19).

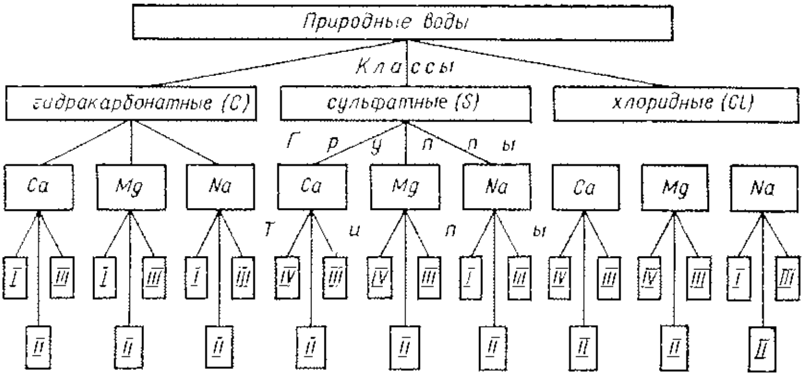


Рис. 3.17. Классификация природных вод по ионному составу О. А. Алекина.

Следует отметить, что предложенные гидрохимиками классификации ионного состава природных вод малопригодны для характеристики промышленных сточных вод, а также воды, используемой в системах оборотного водоснабжения; в них также не учтены гетерофазные примеси.

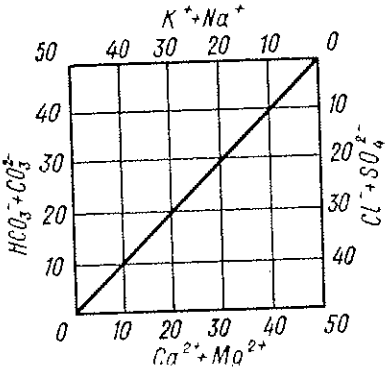


Рис. 3.18. График-квадрат Н. И. Толстихина.

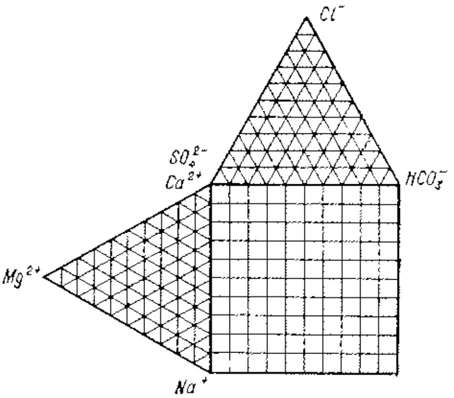


Рис. 3.19. Сдвоенная треугольная диаграмма С. А. Дурова.

3.7.2. Классификация примесей воды на основе их фазово-дисперсного состояния

Очень перспективной для химии и технологии обработки воды является систематизация всех ее примесей, предложенная Л. А. Кульским. Она основана на их физико-химических характеристиках: фазовом состоянии и дисперсности (рис. 3.20). По этой классификации примеси воды по их отношению к дисперсионной среде разделены на четыре группы. Примеси первых двух

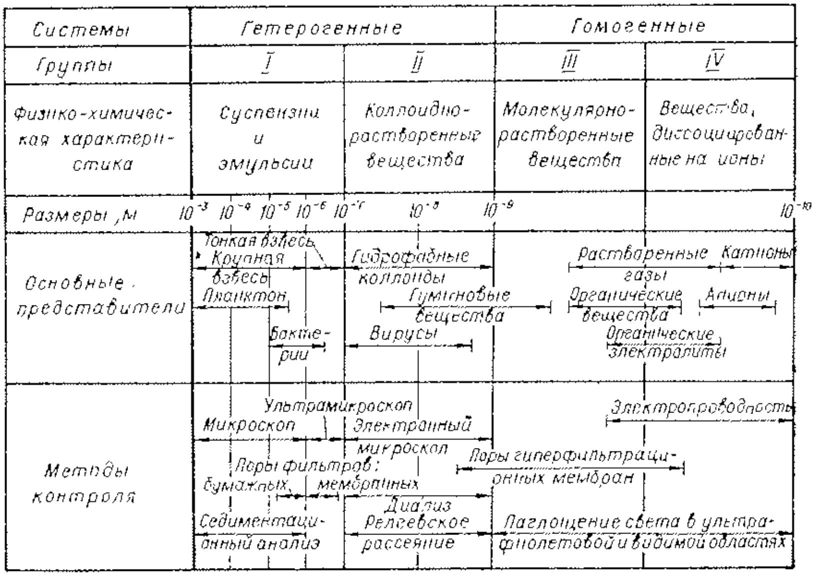


Рис. 3.20. Классификация примесей природных вод Л. А. Кульского и методов их контроля.

групп (кроме высокомолекулярных соединений) образуют термодинамически неустойчивые гетерогенные системы, а двух других — термодинамически равновесные и обратимые гомогенные системы.

Первая группа представляет собой нерастворимые в воде взвеси, которые кинетически неустойчивы и удерживаются во взвешенном состоянии динамическими силами водного потока. Они попадают в водоемы в результате размывания окружающих пород и смыва почв. В состоянии покоя взвеси седиментируют. К этой группе относятся также бактерии и планктон.

Вторая группа примесей объединяет гидрофильные и гидрофобные минеральные и органо-минеральные коллоидные частицы почв и грунтов, недиссоциированные и нерастворимые формы высокомолекулярных гумусовых веществ и детергенты. Кинетическая устойчивость гидрофобных примесей характеризуется соотношением сил гравитационного поля и броуновского движения; агрегативная устойчивость их обусловлена электростатическим состоянием межфазной поверхности и образованием при этом диффузных слоев или созданием на поверхности частиц стабилизирующих слоев. К этой группе относятся также вирусы и другие микроорганизмы, близкие по размерам к коллоидным частицам.

Третья группа примесей включает молекулярнорастворенные соединения — газы, органические вещества как биологического происхождения, так и вносимые промышленными и хозяйственно-бытовыми стоками. Молекулы этих примесей могут существенно изменять структуру воды и взаимодействовать между собой иначе, чем в чистом компоненте. В водной среде возможно протекание двух процессов: соединение разнородных молекул (гидратация) и соединение однородных молекул (ассоциация). Исключая случай образования химических соединений, эти взаимодействия в основном обусловлены вандерваальсовыми силами, которые включают ориентационное притяжение между молекулами с постоянным диполем и молекулами с наведенным диполем, а также дисперсионное притяжение между молекулами с взаимно наведенными диполями. Молекулярнорастворенные вещества способны за счет водородных связей образовывать с водой непрочные соединения, существующие лишь в растворе. Большое значение эти связи имеют также при ассоциации молекул растворенного вещества; необходимым условием их возникновения является достаточная полярность валентных связей водорода в исходных веществах.

Четвертая группа примесей включает электролиты — вещества с ионной или сильнополярной связью, которые под влиянием полярных молекул воды распадаются на ионы. Кристаллические структуры этих веществ разрушаются главным образом в результате процесса гидратации. Для катионов наиболее характерно ион-дипольное взаимодействие при гидратации, для анионов со значительным отрицательным зарядом или малым радиусом — присоединение молекул воды за счет образования водородных связей. Устойчивость гидратов ионов металлов возрастает с увеличением их заряда и уменьшением радиуса — гидраты ионов щелочных металлов нестойки, щелочноземельных — более прочные. Гидратированные катионы можно рассматривать как аквакомплексы — комплексные соединения, содержащие в своем составе воду. В ряде случаев гидратная вода настолько прочно связана с растворенным веществом, что при выделении в твердую фазу она входит в состав кристаллов этого вещества.

Для каждой группы примесей по классификации, предложенной Л. А. Кульским, можно выделить некоторые специфические физико-химические методы контроля их содержания, при которых учитывается размер частиц примесей, а в ряде случаев — их подвижность в электрическом поле, взаимодействие со световыми лучами, кинетическая неустойчивость системы вода — примесь и другие особенности.

Систематизация примесей на основе их физико-химических характеристик используется для классификации технологических процессов обработки воды. Предпосылками к этому является то, что фазово-дисперсное состояние

примесей воды с учетом их химической природы обусловливает поведение этих веществ в процессе водообработки, а также то, что каждому фазово-дисперсному состоянию примесей соответствует характерная совокупность методов воздействия, приводящих к получению доброкачественной воды.

3.7.3. Классификация процессов обработки воды на основе

3.7.3.1. Общая классификация процессов обработки

Гетерогенные системы	
Группа I: суспензоиды и эмульсоиды; бактерии и водоросли	Группа II: коллоиднорастворенные и высокомолекулярные вещества; вирусы
Механическое безреагентное выделение	Диализ, ультрафильтрация
Окисление хлором, диоксидом хлора, озоном	Окисление хлором, озоном
Флотация суспензий и эмульсий	Коагуляция коллоидных примесей
Адгезия на гидроксидах алюминия или железа, а также зернистых и высокодисперсных материалах	Адсорбция на гидроксидах алюминия или железа, а также на высокодисперсных глинистых материалах
Агрегация с помощью флокулянтов	Агрегация с помощью флокулянтов катионного типа
Электрофильтрация суспензий и электроудерживание микроорганизмов	Электрофорез и электродиализ
Бактерицидное воздействие на патогенные микроорганизмы	Вирулицидное воздействие

3.7.3.2. Методы удаления из воды веществ группы I

Процесс	Технологические способы обработки воды
Механическое безреагентное разделение	Отстаивание
	Фильтрование
	Микропроцеживание
	Центрифугирование
Флотация	Безреагентная флотация

С учетом физико-химических свойств примесей, а также кинетики и динамики их фазовых превращений можно осуществлять выбор наиболее оптимальных и экономичных процессов обработки воды.

фазово-дисперсного состояния примесей (по Л. А. Кульскому)

Гомогенные системы	
Группа III: молекулярнорастворенные вещества и газы	Группа IV: электролиты
Десорбция газов, эвапорация органических веществ	Гиперфильтрация (обратный осмос)
Окисление хлором, диоксидом хлора, озоном, перманганатом калия	Перевод ионов в малорастворимые соединения, в том числе окислением
Экстракция органическими растворителями	Сепарация ионов при различном фазовом состоянии воды
Адсорбция на активированных углях и других материалах	Фиксация ионов на твердой фазе ионитов
Ассоциация молекул	Перевод ионов в малодиссоциированные соединения
Поляризация молекул в электрическом и магнитном полях	Использование подвижности ионов в электрическом поле — электродиализ
Биохимический распад	Извлечение ионов металлов микробами

Область применения, удаляемые загрязнения	Очистные сооружения
Грубодисперсные примеси до 500 мг/л, цветность до 50 град	Водозаборные ковши, отстойники
Взвешенные вещества до 50 мг/л, цветность 50 град	Медленные фильтры
Взвешенные вещества до 1000 мг/л, цветность до 50 град	Предварительные фильтры
Планктон при содержании более 1000 кл./см^3, взвеси	Микрофильтры
Грубодисперсные примеси	Непрерывно действующие центрифуги, гидроциклоны
Нефти и масла при содержании 50—150 г/см^3	Флотаторы и устройства для диспергирования воздуха

Процесс	Технологические способы обработки воды
	Флотация с применением реагентов
Адгезия на высокодисперсных и зернистых материалах, а также на гидроксидах алюминия и железа	Фильтрование через намывной слой вспомогательного вещества
	Фильтрование с использованием явления контактной коагуляции
	Обработка высокодисперсными глинистыми минералами с последующим отстаиванием и фильтрованием
	Обработка воды коагулянтами с последующим удалением взвесей отстаиванием и фильтрованием
Агрегация при помощи флокулянтов	Обработка воды коагулянтами с применением флокулянтов и последующим отстаиванием, фильтрованием
Электрофильтрация суспензий и электроудерживание микроорганизмов	Промышленного применения
Бактерицидное воздействие на патогенные микроорганизмы	Обработка воды окислителями: хлорирование
	озонирование
	Обеззараживание и консервирование воды ионами серебра и других тяжелых металлов
	Обработка воды ультразвуком ультрафиолетовыми лучами

Продолжение

Область применения, удаляемые загрязнения	Очистные сооружения
То же, при необходимости глубокой очистки	Флотаторы и устройства для диспергирования воздуха
Тонкодисперсные взвеси соединений железа и марганца (при необходимости их глубокого удаления)	Диатомитовые и другие намывные фильтры
Взвешенные вещества до 150 мг/л, цветность до 150 град	Установки для приготовления и дозирования растворов реагентов, контактные осветлители или контактные фильтры
Патогенные бактерии, споры	Установки для приготовления и дозирования суспензий глинистых минералов, смесители, отстойники, фильтры. Установки для приготовления и дозирования реагентов
Содержание взвешенных веществ и цветность воды не ограничены; патогенные бактерии, споры	Установки для приготовления и дозирования растворов реагентов, смесители, камеры хлопьеобразования, осветлители или отстойники, фильтры
То же	То же и установки для приготовления и дозирования растворов флокулянтов
в настоящее время не имеет	
Патогенные бактерии, споры	Склады хлора, хлораторы, смесители, контактные резервуары, установки для получения ClO_2. Склады соли, гипохлоритные установки, смесители, контактные резервуары
То же	Озонаторные установки с цехами подготовки воздуха и устройствами для введения озона в воду
То же при необходимости длительного хранения	Ионаторы типа ЛК, резервуары для хранения воды
Патогенные бактерии, споры и др. То же при небольшом содержании взвеси	Ультразвуковые установки Бактерицидные установки с лампами РКС-2,5; ПРК-7; БУВ-30 и др.

3.7.3.3. Методы удаления из воды веществ группы II

Процесс	Технологические способы обработки воды
Ультрафильтрация	Фильтрование через крупнопористые мембраны
Окисление хлором, озоном и др.	Хлорирование
	Озонирование
Адсорбция на гидроксидах алюминия или железа, а также на высокомолекулярных глинистых минералах	Коагуляция в свободном объеме
	обработка воды коагулянтами с последующим удалением взвеси
	обработка воды высокодисперсными замутнителями и коагулянтами
	Контактная коагуляция
Агрегация при помощи флокулянтов катионного типа	Обработка воды катионными флокулянтами
Вирулицидное воздействие	Обработка воды окислителями:
	хлорирование
	озонирование
	Обеззараживание и консервирование воды ионами серебра и других тяжелых металлов
	Обработка воды ультрафиолетовыми лучами

Область применения, удаляемые загрязнения	Очистные сооружения
Наличие в воде взвешенных веществ	Ультрафильтрационные установки на автономных объектах
Повышенное содержание в воде коллоидных и высокомолекулярных соединений, обусловливающих окисляемость и цветность воды (35—200 град); загрязнение воды вирусами	Склады хлора, хлораторы, смесители, контактные резервуары, установки для получения диоксида хлора
То же	Озонаторные установки с цехами подготовки воздуха и устройствами для введения озона в воду
Повышенное содержание в воде коллоидных и высокомолекулярных соединений, обусловливающих окисляемость и цветность воды (35—200 град)	Устройства для приготовления растворов реагентов и их дозирования, смесители, камеры хлопьеобразования, отстойники или осветлители, фильтры
То же при низкой температуре и малой мутности воды, а также при высокой загрязненности воды вирусами	То же и устройства для обработки воды замутнителями
Наличие коллоидных и высокомолекулярных веществ, обусловливающих цветность воды 35—150 град при малой ее мутности	Устройства для приготовления растворов реагентов и их дозирования, смесители и контактные осветлители
То же	Устройства для приготовления растворов флокулянтов, их дозирования, камеры хлопьеобразования, отстойники, фильтры
Загрязнение воды вирусами	Склады хлора, хлораторы, смесители, контактные резервуары, установки для получения диоксида хлора. Склады соли, электролитические гипохлоритные установки
То же	Озонаторные установки с цехами подготовки воздуха и устройства для введения озона в воду
То же при небольшом содержании хлоридов и необходимости длительного хранения воды	Ионаторы типа ЛК, резервуары для хранения воды
При небольшом содержании взвешенных веществ	Бактерицидные установки с лампами РСК-2,5; ПРК-7; БУВ-30 и др.

3.7.3.4. Методы удаления из воды веществ группы III

Процессы	Технологические способы обработки воды
Десорбция газов и отгонка летучих органических соединений	Аэрирование
	Эвапорация: пароциркуляционный метод азеотропная отгонка
Окисление хлором, озоном, перманганатом калия и др.	Хлорирование
	Озонирование
	Обработка воды перманганатом калия
Экстракция органическими растворителями	Обесфеноливание
Адсорбция на активированном угле и других материалах	Углевание
	Очистка воды на угольных фильтрах и в адсорберах со взвешенным слоем угля
Биохимический распад	Разложение микроорганизмами: аэробное анаэробное

3.7.3.5. Методы удаления из воды веществ группы IV

Процессы	Технологические способы обработки воды
Гиперфильтрация (обратный осмос)	Фильтрование воды под давлением выше осмотического через непроницаемые для ионов мембраны
Перевод ионов в малорастворимые соединения: образование малорастворимых солей	Умягчение: термический способ

Область применения, удаляемые загрязнения	Очистные сооружения
Газы и летучие органические соединения, придающие воде неприятные привкусы и запахи	Брызгальные бассейны, аэраторы и дегазаторы различных типов
Фенолы в сточных водах	Установки для разгонки
То же	То же
Сероводород (0,3—0,5 мг) — доочистка после аэрирования; летучие органические соединения, придающие воде неприятные привкусы и запахи	Хлораторы, смесители, установки для получения и дозирования диоксида хлора
Примеси, обусловливающие привкусы и запахи не очень загрязненной воды, при малой эффективности хлорирования и углевания	Озонаторные установки с цехами подготовки воздуха и установки для введения озона в воду
Вещества, сообщающие воде привкусы и запахи при незначительном ее загрязнении и отсутствии соединений марганца	Установки для приготовления и дозирования раствора перманганата калия
Фенолы в сточных водах	Экстракционные установки
Придающие воде неприятные запахи и привкусы примеси естественного происхождения, а также вносимые со сточными водами	Установка для приготовления, дозирования и смешивания с водой угольной суспензии
Примеси, обусловливающие привкусы и запахи; присутствующие в сточных водах ароматические органические вещества	Угольные фильтры, устройства для приготовления регенерационных растворов, адсорберы со взвешенным слоем, печи для активирования и регенерации углей
Вещества, загрязняющие сточные воды	Аэротенки, биофильтры, отстойники
Примеси, содержащиеся в концентрированных стоках, осадках	Метантенки и др.

Область применения	Состав очистных сооружений
Общее солесодержание 20—35 г/л	Установки с полупроницаемыми мембранами
Жесткость с преобладанием $Ca(HCO_3)_2$, некарбонатная только в виде гипса; мутность меньше 50 мг/л	Термоумягчители, внутрикотловая обработка

Процессы	Технологические способы обработки воды
	содово-известковый способ
	фосфатный способ
	Обескремнивание
образование малорастворимых гидроксидов	Удаление цветных и тяжелых металлов, а также магниевой жесткости
окисление закисных форм металлов с образованием их гидроксидов	Обезжелезивание и удаление марганца: аэрирование или хлорирование
	окисление на катализаторах
Сепарация ионов при различных фазовых состояниях воды: перевод в газообразное состояние	Дистилляция
перераспределение ионов в несмешивающихся жидкостях	Экстракция
перевод воды в твердую фазу	Опреснение вымораживанием
	Газогидратное опреснение
Фиксация ионов на твердой фазе ионитов: H-, Na-катионирование	Умягчение
	Извлечение ионов цветных металлов
OH-анионирование	Опреснение
	Обессоливание

Продолжение

Область применения	Состав очистных сооружений
Жесткость 5—30 мг · экв/л; мутность до 500 мг/л	Смесители, вихревые реакторы, установки типа «Струя», осветлители и отстойники специальных конструкций
После проведения умягчения воды до 2 мг · экв/л	То же
Повышенное для котловой воды количество SiO_2	Осветлители, фильтры
Содержание ионов металлов выше норм, допустимых для сточных вод. Умягчение вод, содержащих значительные количества магния	Установки для приготовления и дозирования растворов, смесители, отстойники или осветлители, фильтр-прессы
Содержание гидрокарбоната железа до 25 мг/л при щелочности до 2 мг · · экв/л и окисляемости до 6 мгО/л, повышенное содержание соединений марганца	Брызгальные бассейны, градирни, контактные резервуары, осветлительные и контактные фильтры
То же	Фильтры с песком, покрытым оксидами марганца или продуктами окисления железа (II)
Общее солесодержание 20—35 г/л	Испарители различных типов, термокомпрессорные агрегаты, гелиоопреснители, двухцелевые атомные установки
Солесодержание 2—10 г/л, отсутствие солей кальция и магния	Экстракционные и ректификационные колонны
Солесодержание до 35 г/л	Установки с использованием искусственного холода, площадки для вымораживания
То же	Газогидратные установки, включающие реактор-гидратообразователь, отделитель и узел плавления гидратов
Жесткость до 14 мг · экв/л, содержание взвешенных веществ до 10—15 мг/л (при использовании неподвижного слоя катионита)	Катионитовые фильтры, адсорберы со взвешенным слоем катионита, установки для приготовления и дозирования регенерационных растворов
Содержание ионов металлов выше норм, допустимых для сточных вод	Катионитовые фильтры, адсорберы со взвешенным слоем катионита, установки для приготовления и дозирования регенерационных растворов
Общее солесодержание до 3—4 г/л; содержание взвеси до 8 мг/л; цветность до 30 град	Ионообменные фильтры, дегазаторы, установки для приготовления и дозирования регенерационных растворов
То же	То же

Процессы	Технологические способы обработки воды
удаление фтора	Обесфторивание
Перевод ионов в малодиссоциированные соединения:	
нейтрализация	Подщелачивание или подкисление воды
образование комплексных соединений	Стабилизация
Использование подвижности ионов в электрическом поле	Электродиализ

3.8. ВОДА НА ЗЕМЛЕ

3.8.1. Запасы воды

Объект	Количество воды		
	км³	т	% по объему
Океаны и моря	$1336 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^{18}$	99,6973
Полярные льды	$3,5 \cdot 10^6$	$3,5 \cdot 10^{15}$	0,2612
Подземные озера	$250 \cdot 10^3$	$0,25 \cdot 10^{15}$	0,0187
Озера	$250 \cdot 10^3$	$0,25 \cdot 10^{15}$	0,0187
Реки	$50 \cdot 10^3$	$50 \cdot 10^{13}$	0,0037
Болота	$6 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^{12}$	0,0004
Снежный покров	250	$250 \cdot 10^9$	0,00002

3.8.2. Классификация природных вод по общей минерализации

Вода	Характеристика	Общая минерализация, мг/л
Ультрапресная	Обычно гидрокарбонатная	<200
Пресная	» »	200—500
С повышенной минерализацией	Гидрокарбонатно-сульфатная	500—1000
Солоноватая и соленая	Сульфатно-хлоридная	300—10 000
С повышенной соленостью	Преимущественно хлоридная	10 000—35 000
Переходная к рассолу	Хлоридная	35 000—50 000
Рассолы	»	50 000—400 000

Продолжение

Область применения	Состав очистных сооружений
Содержание ионов фтора более 1,5 мг/л	Фильтры, загруженные активированным оксидом алюминия
Повышенная кислотность или щелочность воды (pH $< 6,5$ или pH $> 8,5$)	Установки для приготовления и дозирования растворов реагентов, смесители
Индекс насыщения воды $J > 0,5$	То же
Общее солесодержание 3—10 г/л, мутность до 2 мг/л, содержание железа до 0,3 мг/л	Установки для электрохимического обессоливания воды

3.8.3. Классификация природных вод по жесткости

Вода	Жесткость, мг · экв/л	Вода	Жесткость, мг · экв/л
Очень мягкая	<1,5	Жесткая	8—12
Мягкая	1,5—4	Очень жесткая	>12
Средней жесткости	4—8		

3.9. ВОДЫ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ

3.9.1. Общие сведения о количестве и составе атмосферных осадков

Количество атмосферной воды, выпадающей на земную поверхность за год, обусловливается в основном наличием в Мировом океане теплых и холодных течений (рис. 3.21), преобладанием постоянных ветров и существованием горных массивов на суше. Бóльшая часть выпавшей воды инфильтруется в почве, часть поступает в реки и водоемы, часть — испаряется. Наряду с зонами избыточного увлажнения земной поверхности, где количество выпадающих осадков превышает количество испаряющейся воды, существуют обширные аридные и полуаридные области, в которых суммарное количество выпадающих за год осадков меньше количества воды, испаряющейся с той же территории (рис. 3.22).

Подсчитано, что 1 л воды, выпадая в виде дождя (каплями массой 50 мг) с высоты 1 км, «промывает» $3,3 \cdot 10^5$ л воздуха. Поэтому химический состав осадков в значительной степени определяется чистотой атмосферы в данной местности.

Вследствие хорошей аэрации капель атмосферная вода всегда содержит растворенные кислород, азот, углекислый газ, инертные газы в количествах, близких к насыщающим при данных температуре и давлении.

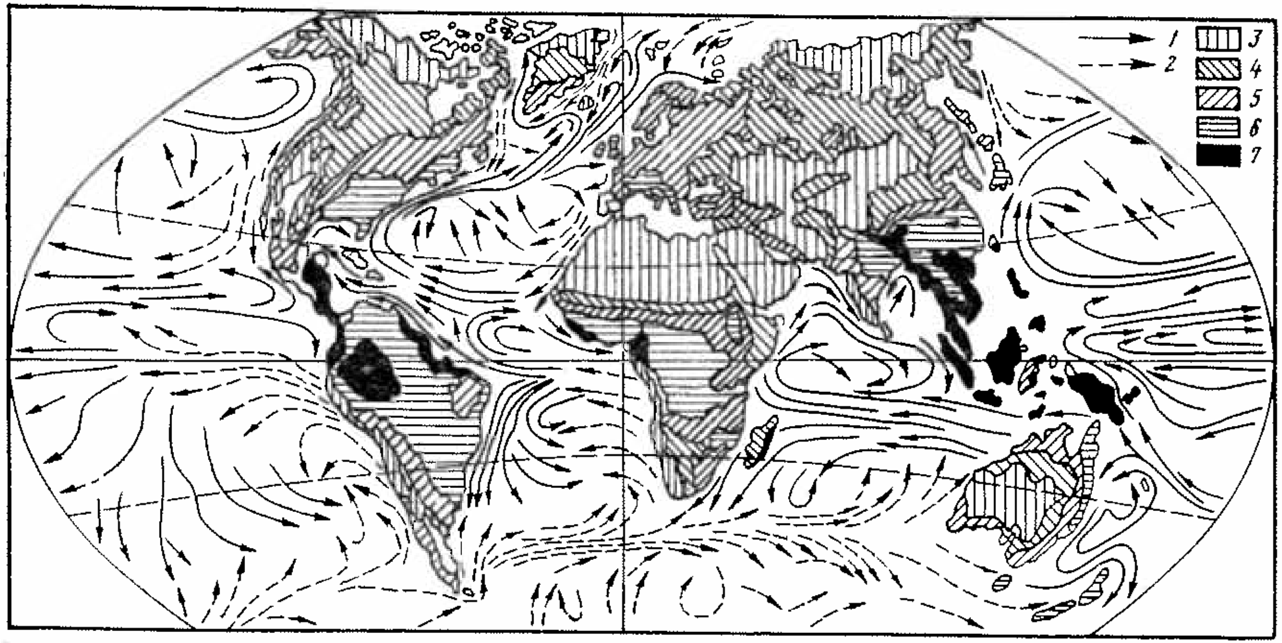


Рис. 3.21. Распределение океанских течений и атмосферных осадков (по Н. Н. Горскому):
1 — течения теплые; 2 — течения холодные; 3 — годовое количество осадков менее 300 мм; 4 — то же 300—500 мм; 5 — то же 500—600 мм; 6 — то же 1000—2000 мм; 7 — то же более 2000 мм.

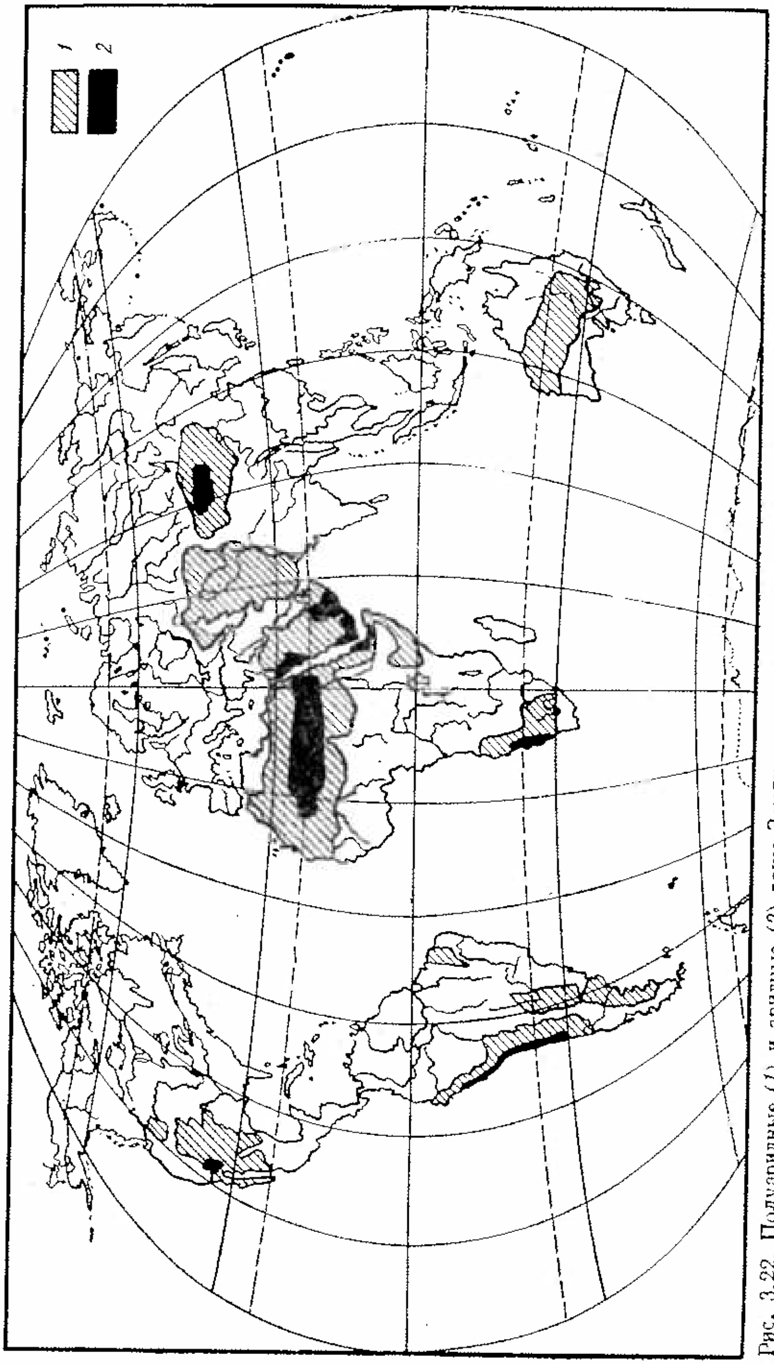


Рис. 3.22. Полуаридные (*1*) и аридные (*2*) зоны Земли.

Средняя минерализация атмосферных осадков, выпадающих на территории СССР, составляет 46,4 мг/л. Появление в них отдельных ионов обусловлено приносом солей с водяными брызгами, подхватываемыми ветром с поверхности водоемов; приносом ветром сухих растворимых солей с поверхности коры выветривании и особенно солончаковых почв; промышленными выбросами в воздух; атмосферными разрядами, при которых происходит окисление атмосферного азота; минерализацией содержащихся в атмосферной пыли органических веществ; вулканическими извержениями.

Из атмосферных вод, выпадающих на территории СССР, наименее минерализованы приходящиеся на северо-западные районы, наиболее — на южные приморские и степные районы.

На формирование химического состава атмосферных осадков прибрежных областей юга УССР влияют соли, приносимые воздушными потоками с Черного и Азовского морей и Сиваша, а также солевая пыль, поступающая из засушливых районов Поволжья. В районе Ленинграда наибольшее содержание хлорид-ионов в осадках отмечается весной и осенью, когда доминируют ветры с моря.

3.9.2. Химический состав атмосферных осадков в европейской

Пункт	Дата определения	Вид осадков	SO_4^{2-}	Cl^-
Ленинград, Лесной институт	1909—1910 гг.*	Все виды осадков	14,65	3,56
Ленинград, Охтенское лесничество	1909—1910 гг.*	То же	14,23	2,36
Павловск, Обсерватория	1909—1910 гг.*	» »	4,22	1,57
Смоленская обл., Энгельгардская опытная станция	1909—1910 гг.*	» »	1,20	3,06
Тульская обл., Шатиловская опытная станция	1909—1910 гг.*	» »	2,30	1,83
Куйбышевская обл., Боровская опытная станция	1909—1910 гг.*	» »	1,27	1,95
Нижнее Поволжье, опытные станции Баскунчак, Эльтон, Александровск-Гай, Новузенск	1936—1937 гг.*	» »	44,0	36,5
Киев, Феофания	Февраль 1947 г.	Снег	6,20	0,92
	Апрель 1947 г.	Град	6,17	0,93
	Июнь 1947 г.	Дождь	17,28	1,58
Киев, Багриновая Гора	Январь 1959 г.	Снег	22,84	2,38
	Август 1959 г.	Дождь	10,60	1,38
Винница	Май 1947 г.	»	4,94	2,16
Красный Лиман	1965—1968 гг.*	Все виды осадков	16,02	3,08
Красноармейское	1965—1968 гг.*	То же	36,08	4,46
Харьков	Декабрь 1954 г.	Снег	10,56	2,13
	Август 1954 г.	Дождь	6,59	9,38
Одесса	Июнь 1947 г.	»	1,25	2,30
Осипенко (Бердянск)	Август 1947 г.	»	24,47	9,79
Ай-Петри (Крым)	1959—1963 гг.*	Снег	1,97	3,40
	1959—1963 гг.*	Дождь	4,50	4,90

* Приводятся усредненные данные.
** Сухой остаток.

Увеличение концентрации сульфат-ионов в атмосферных водах наблюдается вблизи крупных городов с развитой промышленностью, а также в зимний период в результате увеличения количества сжигаемого топлива. Более высокое содержание в атмосферных водах сульфат-ионов по сравнению с хлорид-ионами свидетельствует о преимуществе в ряде районов континентального засоления этих вод над морским. Так, например, в Харькове возрастание минерализации осадков происходит обычно при сильных восточных ветрах; особенно сильное засоление атмосферных вод имеет место в районах, богатых солончаковыми почвами (Нижнее Поволжье). Резкое увеличение концентрации сульфат-ионов в атмосферных осадках в районе Донбасса объясняют также окислением сульфидов (колчеданы) в терриконах.

Значительные количества HCO_3^- в атмосферных водах — результат растворения карбонатной пыли углекислотой, абсорбированной из воздуха; содержание биогенных ионов (NO_3^-, NH_4^+) в осадках невелико, обычно около 1 мг/л.

части СССР (мг/л)

NO_3^-	HCO_3^-	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Сумма ионов
...	...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...	...
...	61,0	...	35,0	3,9	25,5	205,9
...	16,52	...	0,69	2,18	4,40	30,91
...	12,20	...	0,46	1,60	4,20	25,56
...	30,50	...	1,86	2,70	12,00	65,90
0,80	23,42	1,00	2,61	1,00	15,30	69,30
0,85	4,33	0,71	1,35	1,19	1,65	21,06
...	28,06	...	0,91	2,83	6,96	45,86
...	10,53	0,79	2,99	3,44	3,55	41,18
...	10,29	0,86	6,14	6,44	3,61	67,88
...	18,30	...	2,25	1,82	5,68	44,94
...	5,41	...	5,31	1,03	4,20	36,65
...	31,11	...	1,61	0,65	9,61	46,53
...	30,50	...	18,17	1,53	7,45	93,01
...	17,00	...	3,90	0,13	5,50	24,00**
...	24,00		8,50	0,79	5,75	39,00**

3.10. ВОДЫ ПРУДОВ И НЕБОЛЬШИХ ВОДОЕМОВ

3.10.1. Условия формирования химического состава воды в прудах и небольших водоемах

В технической литературе, практике проектирования и строительства водоемов не существует четкого разграничения между прудами и малыми водохранилищами: водоемы с объемом до 2 млн. $м^3$ рассматриваются обычно как пруды, а водоемы большей вместимости — как водохранилища. В лимнологии большое значение придается глубинам: водоемы, глубины которых позволяют подводной растительности развиваться по всей акватории, считаются прудами; по этому признаку к ним относят не только искусственные, но и природные водоемы. В искусственных прудах и небольших водохранилищах глубины возрастают в направлении к приплотинному участку, в отличие от природных, где они увеличиваются к середине. Это обусловливает неравномерное зарастание таких прудов без образования поясов растительности.

Искусственные пруды создаются с плотинами, сооружаемыми на реках и в балках, а также копаные или обвалованные, которые через каналы заполняются водой из рек, озер или других мощных водных источников. Они обычно используются комплексно, но часто сооружаются и как специализи-

3.10.2. Гидрохимическое районирование прудов и малых

В Советском Союзе произведено гидрохимическое районирование прудов и небольших водохранилищ Ставропольского края, Ростовской области и засушливых районов Заволжья; в таблице приведены данные районирова-

Район	Характеристика водоемов
Северное Полесье	Гумусово-гидрокарбонатно-кальциевые воды; питание атмосферно-родниковое или болотное
Карпаты и Закарпатье	Гидрокарбонатно-кальциевые воды; питание атмосферно-грунтовое
Западное, центральное и восточное Полесье, Прикарпатье	Гидрокарбонатно-кальциевые воды; питание атмосферно-родниковое и атмосферно-грунтовое
Лесостепная зона	Гидрокарбонатно-кальциевые воды; питание атмосферно-родниковое и транзитно-речное
Левобережное Приднепровье	Гидрокарбонатно-магниево-натриевые воды; питание атмосферно-родниковое и атмосферное
Степная зона	В межень доминируют SO_4^{2-} и Na^+-ионы; в паводок — HCO_3^--ионы; питание атмосферно-грунтовое
Донецкий бассейн и Приазовье	Сульфатно-хлоридно-натриевые воды в межень и сульфатно-гидрокарбонатно-кальциево-натриевые воды в паводок; питание атмосферное и грунтовое
Приморская зона и Керченский полуостров	Хлоридно-натриевые воды; питание атмосферно-грунтовое и грунтовое
Приморская зона	То же

рованные водоемы: пруды для водоснабжения, технические пруды-отстойники, рыборазводные пруды и др.; последние подразделяются по назначению — нерестовые пруды, выращивальные, зимовальные, нагульные и т. д.

Небольшие водоемы для целей орошения и технического водоснабжения сооружаются главным образом на речках и в балках, их подразделяют на равнинно-речные, горно-речные, горно-озерные, равнинно-озерные. В водоемах, размещенных в руслах речек, гидрологический режим в верховьях приближается к речному, в приплотинном участке — к озерному.

По водному балансу и круговороту веществ пруды следует отнести к водоемам аккумулятивного типа в отличие от рек, для которых характерен транзитный круговорот. От природных водоемов (озер) их отличает влияние антропогенного фактора — направленной деятельности человека, сказывающейся и на их гидрохимическом режиме — в технических прудах он зависит от характеристики производства и сброса промышленных стоков; на деревенские пруды влияют бытовые и хозяйственные стоки; в рыборазводных прудах производят химическую мелиорацию и т. д.

Различают (по П. П. Воронкову) четыре генетические категории малых водоемов, определяющие химический состав примесей в прудах по сезонам года в зависимости от их питания: поверхностно-склоновыми водами; грунтово-поверхностными водами; почвенно-грунтовыми водами; подземными водами постоянных водоносных горизонтов.

водоемов

ния по ионному составу воды для территории Украинской ССР (по А. Д. Коненко).

Межень			Весенний паводок		
Сумма ионов, мг/л	Жесткость, мг · экв/л	$\frac{Na}{Ca + Mg}$	Сумма ионов, мг/л	Жесткость, мг · экв/л	$\frac{Na}{Ca + Mg}$
<200	0,6—1,2	0,1—0,8	<100	0,5—1,2	0,1—0,8
100—200	0,6—2,5	0,1—0,09	100	0,6—2	0,1—0,09
200—300	2—4,5	0,1—0,08	100—200	2	0,1—0,08
300—700	4—8	0,2—0,3	200—300	2—4	0,3—0,1
500—1000	5—10	0,5—0,7	300—500	4—6	0,5—0,2
700—2000	10—15	0,5—1,0	200—500	3—7	0,1—0,3
2000—5000	10—30	0,8—2,0	350—500	7—12	0,3—0,7
2000—5000	>30	0,8—3,0	500	7—12	0,3—2,0
>5000	>30	1—3	500	12	0,3—2,0

3.10.2.1. Химический состав воды в рыбоводных прудах (Полесье, экстремаль

Химический показатель	Пруды с атмосферно-болотным питанием	
	с. Гута-Каменская, 1958 г.	с. Маневичи, 1954, 1961—1962 гг.
Ca^{2+}, мг/л	16,2—25,4	9,6—31,7
Mg^{2+}, мг/л	1,1—2,1	1,3—5,8
$Na^{+} + K^{+}$, мг/л	0,5—3,2	0—7,0
HCO_3^-, мг/л	41,5—70,2	27,4—94,5
SO_4^{2-}, мг/л	5,8—7,8	2,5—8,2
Cl^-, мг/л	3,2—4,2	3,7—10,6
$\sum$ ионов, мг/л	74—113	60—150
Жесткость, мг · экв/л	0,9—1,4	0,9—1,9
pH	6,2—6,8	6,2—7,5
NH_4^+, мгN/л	0,2—0,8	0,7—2,3
NO_3^-, мгN/л	0—0,10	0—0,05
NO_2^-, мгN/л	0	0
PO_4^{3-}, мгP/л	0—0,03	0—0,16
Fe, мг/л	0,1—0,6	0,5—7,8
Цветность, град	85—170	154—380
БО, мг O/л	44—53	48—109
ПО, мг O/л	8—31	34—66
C : N	14—16	15—26
O_2, % насыщения	88—110	11—88

3.10.2.2. Химический состав воды в рыбоводных водоемах (Лесостепной район,

Химический показатель	Пруды и водоемы	
	Пруды на родниках, с. Холонев, 1954, 1963 гг.	Пруды на р. Луг, с. Отиневичи, 1958, 1962 гг.
Ca^{2+}, мг/л	50,0—64,0	33,7—76,3
Mg^{2+}, мг/л	7,2—20,4	6,0—13,3
$Na^{+} + K^{+}$, мг/л	2,5—42,0	1,5—13,7
HCO_3^-, мг/л	128—277,6	103—298
SO_4^{2-}, мг/л	4,3—21,0	29,0—31,6
Cl^-, мг/л	6,4—28,0	4,3—18,0
$\sum$ ионов, мг/л	200—418	122—547
Жесткость, мг · экв/л	2,0—4,9	2,3—4,2
pH	7,2—8,0	7,8—9,4
NH_4^+, мгN/л	0,1—1,0	0,1—0,7
NO_3^-, мгN/л	0	0
NO_2^-, мгN/л	0,01—0,1	0
PO_4^{3-}, мгP/л	0—0,1	0—0,05
Fe, мг/л	0—0,1	0—0,3
Цветность, град	29—48	30—40
БО, мг O/л	21,2—106,1	15—53
ПО, мг O/л	8,0—35,5	8,8—16,3
C : N	4—22	5—12
O_2, % насыщения	53—143	85—128

ные величины)

Пруды с атмосферно-родниковым питанием		Наливные пруды озерного питания рыбоводного хозяйства «Ладинка», 1954, 1961 гг.
с. Севериновка, 1954, 1961 гг.	г. Луцк, 1954 г.	
32,7—49,1	30,4—52,1	34,5—40,3
1,2—3,4	6,5—19,8	2,4—4,6
1,2—5,2	6,0—20,0	5,5—11,0
58,0—155,6	162,0—241,0	109,0—143,4
4,0—11,5	4,1—16,4	3,4—4,1
2,5—5,3	5,0—14,2	6,4—15,9
90—218	239—325	170—204
1,7—2,6	2,6—4,0	1,9—2,4
7,1—7,8	7,7—7,8	7,7—8,9
0—0,4	0—0,1	0,7—1,7
0—0,25	0—0,05	0—0,05
0	0—0,25	0—0,02
0,03—0,19	0,04—0,20	0—0,15
0—0,1	0,1—0,9	0—0,2
68—80	68—80	40—80
33—48	46—70	37—50
12—24	17—31	1—35
26—27	11—12	11—15
20—160	71—123	47—164

экстремальные величины)

с атмосферно-грунтовым питанием		
Русловые пруды на р. Бабельке, с. Кукильники, 1958, 1961—1962 гг.	Наливные пруды на р. Вильховец, с. Новоставцы, 1963 г.	Русловой водоем на р. Случ, с. Зозулинцы, 1959 г.
72—112	44,0—90,0	32,2—41,5
6,0—21,8	8,5—23,1	14,3—16,3
2,7—13,0	6,8—36,0	13,0—13,5
91,5—350	146—237	176—231
32,0—84,0	40,0—104,0	7,0—9,0
1,2—20,0	14,0—22,0	11,3—12,8
157—547	272—495	247—311
4,2—6,5	4,0—5,4	2,8—3,0
7,8—9,6	7,2—9,0	7,0—9,0
0,1—0,6	0,6—1,0	0,2—2,6
0—0,1	0—0,02	0
0—0,05	0—0,05	0—0,03
0—0,17	0—0,05	0—0,01
0—0,2	—	0
50—60	—	60—70
20,7	8,8—14,0	39—43
5,5—12,7	—	17—21
—	—	6—9
—	—	82—170

3.10.2.3. Химический состав воды водоемов Донбасса

Водохранилище	Источник питания	Дата отбора пробы	Содержание,	
			Ca^{2+}	Mg^{2+}
Волынцевское	Р. Булавин	Октябрь 1950 г.	44,0	30,4
		Апрель 1952 г.	40,0	14,0
Елизаветинское	Р. Ольховая	Сентябрь 1955 г.	72,9	27,0
		Апрель 1956 г.	32,9	11,4
Соноловское	Р. Кундрючья	Ноябрь 1951 г.	155,0	61,4
		Апрель 1952 г.	45,0	24,3
Исановсное	Р. Белая	Апрель 1953 г.	90,0	24,7
		Октябрь 1954 г.	160,0	59,9
Сенянсное	Балка Сенная	Июнь 1955 г.	315,6	104,5
		Апрель 1956 г.	97,2	44,8
Клебан-Быковское	Р. Клебан-Бык	Май 1953 г.	78,0	24,7
		Июнь 1955 г.	141,0	65,6
Лугансное	Р. Лугань	Январь 1952 г.	141,0	93,6
		Май 1953 г.	65,0	27,0
Ольховсное	Р. Ольховая	Март 1953 г.	97,2	30,1
		Апрель 1953 г.	70,0	22,8
Ханженковсное	Р. Крынка	Март 1953 г.	64,3	16,3
		Октябрь 1953 г.	178,7	63,8
Зуевсное	Р. Крынка	Январь 1965 г.	146,3	59,6
		Апрель 1965 г.	110,2	47,4
Штеровсное	Р. Миус	Апрель 1966 г.	118,2	37,7
		Октябрь 1966 г.	142,3	57,2
Старобешевсное	Р. Кальмиус	Август 1967 г.	168,3	87,6
		Апрель 1969 г.	100,9	75,4
Кураховсное	Р. Волчья	Февраль 1969 г.	290,1	203,9
		Апрель 1969 г.	98,2	56,3

3.11. ВОДЫ ОЗЕР

3.11.1. Условия формирования химического состава озерной воды

3.11.1.1. Пресноводные и солоноватые озера

По минерализации воды различают пресные, солоноватые и соленые озера. Степень минерализации озерной воды нроме климатичесних условий зависит от наличия у озера стока. Кан правило, озера, имеющие сток, пресноводные; содержание минеральных примесей в их воде обычно равно 200—300 мг/л, а в больших озерах (Байнал, Ладожсное, Онежское и др.) — 60—100 мг/л. В бессточных озерах минерализация достигает, а иногда и превышает 5000 мг/л (Иссык-Куль, Балхаш). Верхней границей минерализации воды солоноватых озер считают 35‰, озера с большим содержанием солей в воде относят к соляным.

Химичесний состав озерных вод определяется составом воды питающих притоков и подземных вод. Обычно доминирующими являются ионы HCO_3^-, Ca^{2+} и Mg^{2+}; ионы SO_4^{2-}, Cl^-, Na^+ и K^+ содержатся в малых количествах; имеются и биогенные элементы. По питательности содержащихся в воде веществ различают три типа озер (классификация Тинемана): олиготрофный — с малым количеством питательных веществ, большими и средними глубинами,

мг/л					Жесткость, мг · экв/л
$Na^+ + K^+$	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	$\sum$ ионов	
133,6	293,0	229,5	33,0	763	4,7
30,8	110,1	116,8	8,6	320	3,23
49,5	256,0	149,4	19,0	574	5,9
1,5	97,5	41,6	6,0	191	2,6
167,0	427,0	557,4	58,0	1 517	12,7
1,4	116,0	99,0	13,2	299	4,2
56,3	78,1	257,0	22,0	528	6,5
365,5	738,0	577,0	122,0	2 022	12,9
456,0	274,0	1 524,0	225,0	2 899	24,2
26,5	195,0	179,3	94,0	637	8,5
80,8	177,0	178,0	90,0	628	6,0
234,0	268,0	516,7	250,0	1 476	13,0
252,2	342,0	713,4	186,5	1 729	14,7
78,0	158,5	221,3	50,0	600	5,4
25,4	305,1	305,1	315,0	872	7,3
46,4	159,6	205,7	16,5	514	5,2
35,2	158,6	143,1	18,0	432	7,6
356,5	146,4	1 030,0	22,0	2 004	14,1
302,2	347,9	691,0	193,0	1 740	12,2
310,9	232,0	528,0	154,0	1 382	9,4
106,7	220,1	423,0	38,0	954	9,0
332,7	252,7	739,7	83,0	1 708	...
475,5	283,7	1 034,3	299,4	2 349	15,8
365,2	299,0	845,8	277,1	2 053	15,7
638,8	292,8	1 829,9	563,6	3 869	31,2
465,2	122,0	512,6	193,6	1 448	9,3

значительной массой воды ниже слоя температурного скачка, постепенным снижением концентрации кислорода в направлении дна до примерно 70%-ного насыщения; евтрофный — с большим содержанием питательных веществ, хорошо прогреваемым слоем воды (ниже температурного скачка он невелик), резким снижением содержания кислорода в направлении илистого дна; дистрофный — бедный питательными веществами, с болотной маломинерализованной водой и пониженным содержанием кислорода.

Для больших озер характерна неоднородность состава воды по акватории, определяющаяся различием минерализации водных потоков, поступающих из притоков. Особенно резко это проявляется по длине озера Балхаш, где к востоку от устья р. Или концентрация ионов возрастает больше чем в 4 раза.

Воды глубоких озер по вертикали принято расчленять на три зоны: слой выше температурного скачка — эпилимнион, слой температурного скачка — металимнион — и слой ниже температурного скачка — гиполимнион. Это изменение температуры воды сказывается на изменении концентрации газов в слоях. В глубоководных озерах содержание кислорода в воде на разных глубинах соответствует температуре воды на этих глубинах (озера Байкал, Ладожское, Иссык-Куль, Телецкое); в относительно мелких, хорошо прогреваемых озерах наблюдается резкое снижение концентрации кислорода в направлении дна и одновременное возрастание содержания углекислого газа в результате протекания фотосинтеза. С этим же процессом связана стра-

тифнкация в озерах биогенных ингредиентов, а также ионов основного солевого состава HCO_3^- и CO_3^{2-} и pH воды. Особенно резкая стратификация наблюдается в содержании железа, если оно присутствует в водах озера; значительную роль в данном случае играет грунтовое питание.

Химический состав воды во многих озерах не остается постоянным. Его колебания связаны с изменением состава и объема воды притока (поверхностного или подземного); понижением или повышением температуры воды, что вызывает конвекционные и циркуляционные течения; с ледоставом, ухудшающим условия аэрации и перемешивания водных масс; с интенсивностью биологических процессов, зависящих от температуры воды и условий освещения и др.

3.11.1.2. Соляные озера

Концентрация ионов в соляных или минеральных озерах приближается к насыщающей, при дальнейшем ее увеличении наблюдается кристаллизация (садка) солей. Различают озера морского происхождения и континентальные. Первые представляют собой реликты морей или отделившиеся от моря заливы, лиманы. Среди континентальных озер выделяют три основных типа по доминирующим анионам: карбонатные, сульфатные и хлорядные.

3.11.2. Химический состав вод некоторых крупных озер СССР (по О. А. Алекину, 1953 г.)

Озеро	Содержание ионов						
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$	HCO_3^-	SO_4^{2-}	$Cl^- + Br^-$	Сумма
				мг/л			
Байкал	15,2	4,2	6,1	59	4,9	1,8	91
Балхаш	25,7	164,0	694,0	443,8—48,9	893,0	574,0	2 843,4
Валдайское	29,1	3,3	2,5	100,6	4,3	4,2	145,0
Иссык-Куль	114,0	294,0	1 475,0	240,0	2 115,0	1 585,0	5 823,0
Ладожское	7,1	1,9	8,6	40,2	2,5	7,7	68,0
Онежское	54,2	1,6	1,5	20,4	1,3	1,5	30,2
Севан	33,9	55,9	77,3+21,4	414,7	16,9	62,9	662,0
Телецкое	12,4	2,1	1,73	48,6	2,8	0,8	68,4
Чудское	23,9	55,2	11,5	112,8	4,0	5,2	162,6
				г/кг			
Кучук	0,5	11,2	82,3	0,5	44,5	121,6	260
М. Богатское	0,21	19,2	97,3	1,9—0,7	95,2	137,8	352
Сакское	1,0	5,4	35,7	0,2	7,6	61,3	111,3
Эбейты (Кулуидинская степь)	0,2	6,5	92,2	0,4	79,3	102,5	281,1

3.12. РЕЧНЫЕ ВОДЫ

3.12.1. Условия формирования химического состава речных вод

3.12.1.1. Гидрологический режим рек

Формирование химического состава речных вод сильно зависит от гидрометеорологических условий площади их водосбора. Транзитный характер рек и связанная с этим быстрая смена водных потоков, соприкасающихся в большинстве случаев с хорошо перемытыми породами и почвами, обусловливает малую минерализацию воды в реках. Расход воды в реке характеризует ее водоносность, он колеблется по сезонам года, достигая максимума в периоды паводков. В тесной связи с расходом воды находится уровень воды в реке; наиболее низкий он в зимнюю и летнюю межень, наиболее высокий — в периоды паводков. Характерно изменение уровня воды по сезонам года для равнинных и горных рек (рис. 3.23): в первых паводок наблюдается в период весеннего таяния снегов, во вторых — в период летнего таяния снегов и ледников в горах. Типовой график расходов равнинной реки с расчленением стока по отдельным видам питания приведен на рис. 3.24;

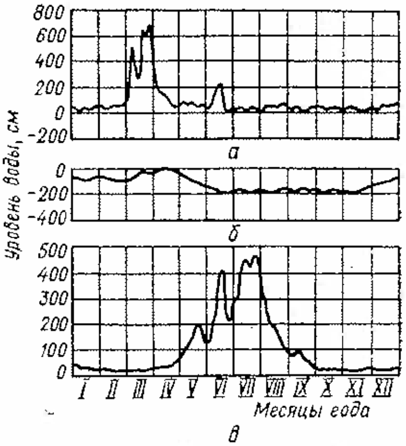


Рис. 3.23. Уровни воды в равнинной реке (а), водохранилище (б) и горной реке (в) по сезонам года.

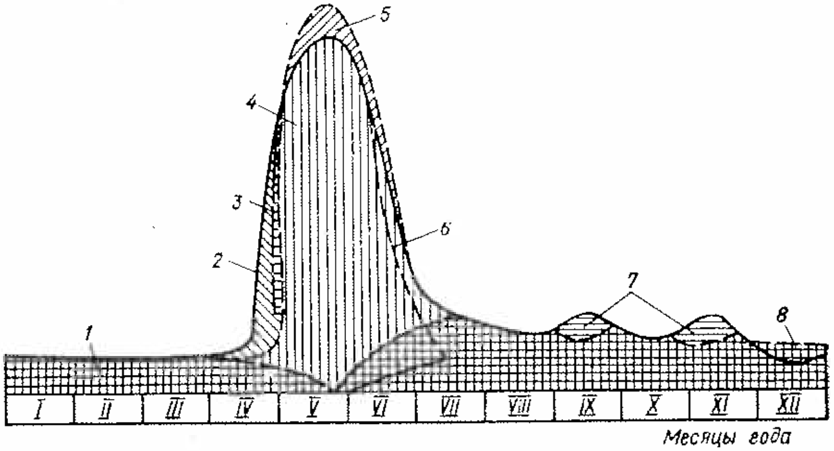


Рис. 3.24. График сезонных изменений расходов воды в р. Волге (у Камышина) и источников ее питания:

1 — грунтовое питание; 2 — местный сток; 3 — таяние ледяного покрова; 4 — снеговой паводок; 5 — пропитывание поймы и наполнение озер; 6 — отдача поймы; 7 — дождевые паводки; 8 — изъятие стока на льдообразование.

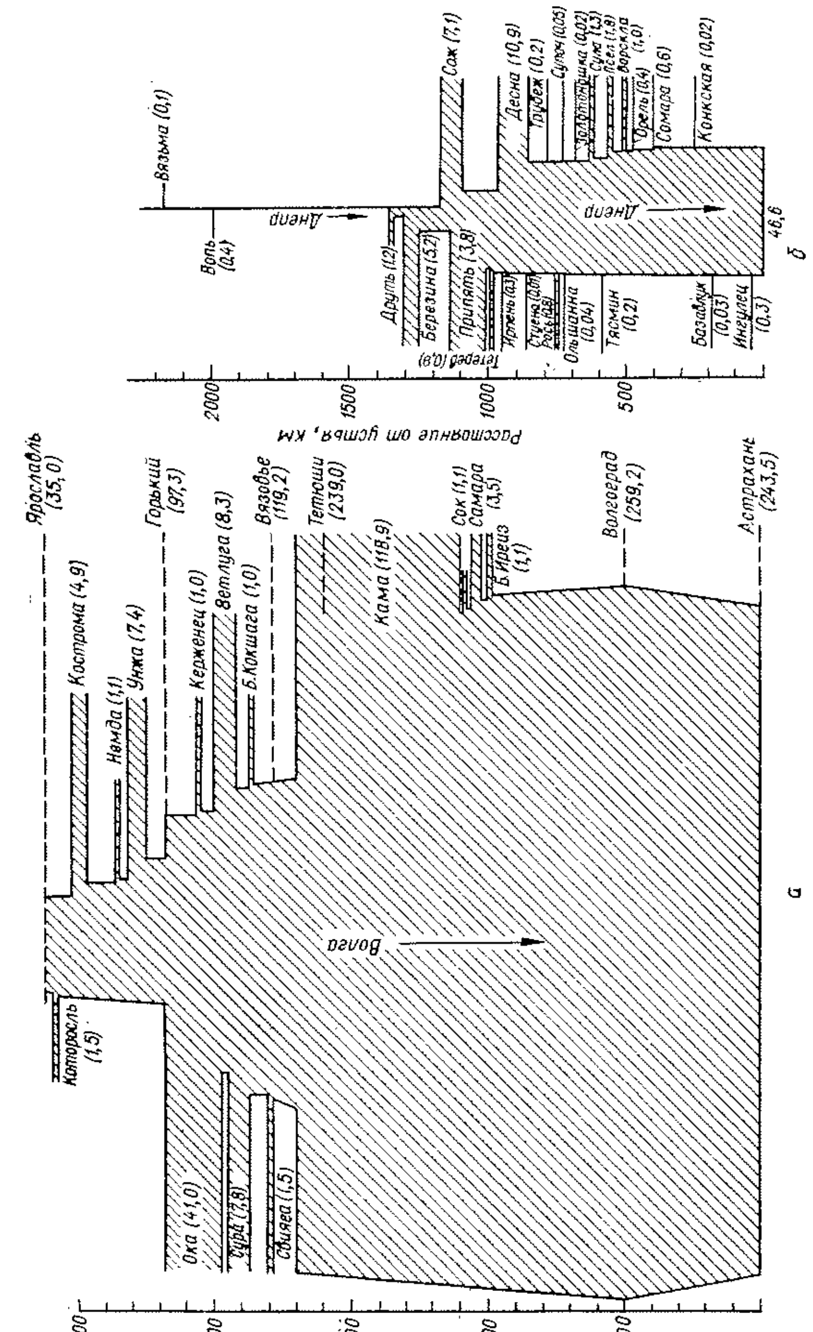


Рис. 3.25. Годовой расход воды (км³) рек Волги (*а*) и Днепра (*б*).

исключением в данном случае является р. Нева, имеющая озерное питание.

Минимальный и максимальный расходы воды на Волге у Горького характеризуются отношением 1 : 95, а на Дону у Калача — 1 : 188. Расход воды за некоторый промежуток времени (сутки, месяц, год) называется стоком. Средний годовой сток Волги — 260, Днепра — 52, Енисея — 416, Оби — 410 км^3; все реки СССР имеют годовой сток до 4 000 км^3 воды, что составляет 1/8 стока всех рек Земли.

В больших реках можно выделить три участка, различающихся величиной уклона, обилием воды и формой русла: верхнее, среднее и нижнее течения. Верхнее течение рек располагается в возвышенной или горной части территории водосбора. Днепр и Волга берут свое начало на Валдайской возвышенности, истоки Оби находятся на Алтае, Енисея — на Саянском хребте, Лена зарождается на склонах Яблонового хребта, Кубань, Кура, Терек, Риони — на вершинах Кавказских гор. В среднем течении реки значительно увеличивается масса воды за счет крупных притоков, увеличивается ширина русла и уменьшается уклон реки. В нижнем течении крупные реки обычно образуют отдельные рукава — дельту. Характерным примером в данном случае являются крупнейшие реки европейской части СССР Волга и Днепр (рис. 3.25).

3.12.1.2. Гидрохимический режим рек

Питание рек происходит в основном за счет атмосферных осадков, поэтому химический состав воды в них сильно зависит от гидрометеорологических условий бассейна водосбора. Протекая среди перемытых грунтов и почв, воды рек обычно мало минерализуются. Различают реки с водой: очень малой минерализации (до 100 мг/л); малой минерализации (100—200 мг/л); средней минерализации (200—500 мг/л); повышенной минерализации (500—1000 мг/л); высокой минерализации (более 1000 мг/л).

Качественный химический состав воды рек в большинстве случаев однообразен, он представлен ионами: HCO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+; количественные соотношения между этими ионами в воде рек весьма различаются (см. рис. 3.8). Обычно наибольшее значение имеют ионы HCO_3^- и Ca^{2+}, а концентрации присутствующих ионов связаны следующими соотношениями:

$$HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^-; \quad Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+$$

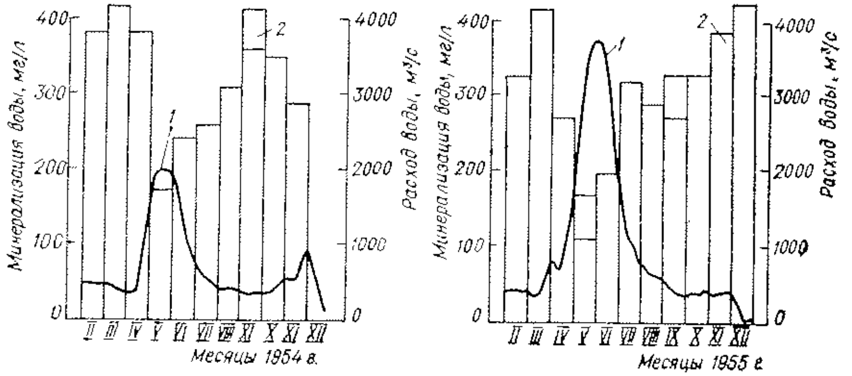


Рис. 3.26. Сезонные колебания расходов (*1*) и минерализации (*2*) воды р. Волги.

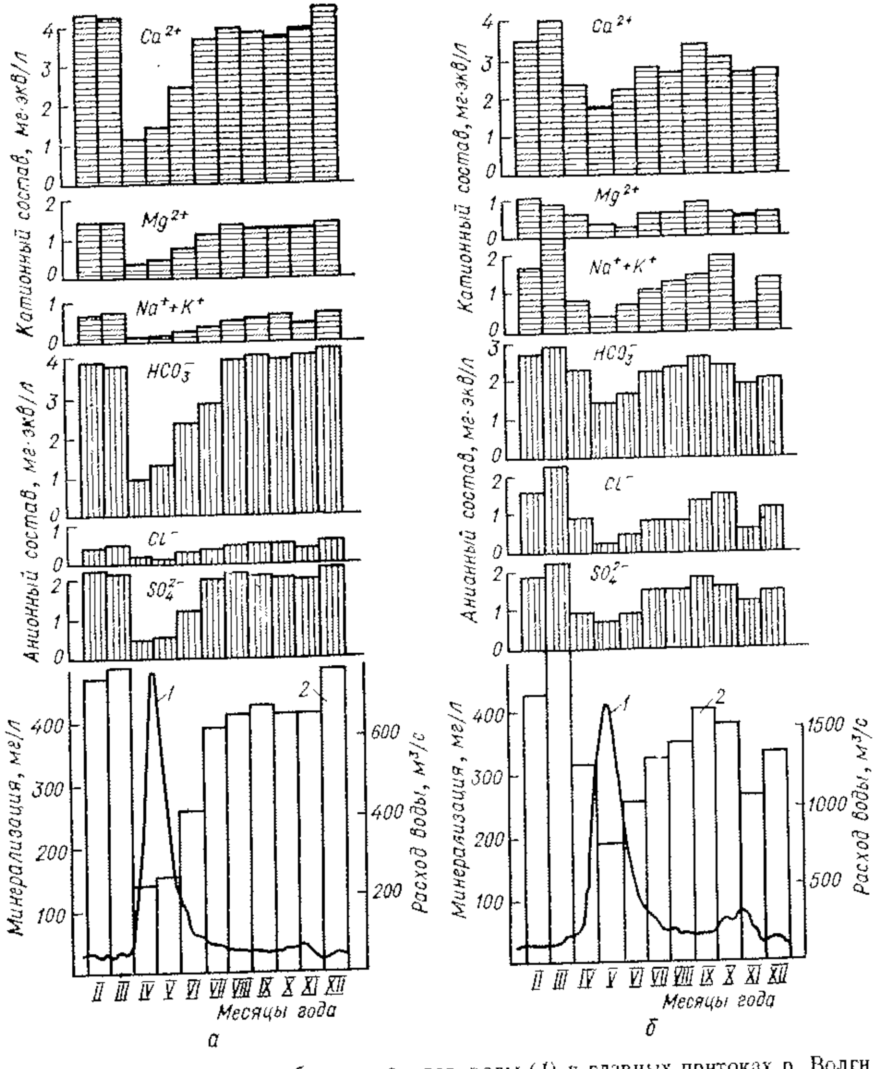


Рис. 3.27. Сезонные колебания расходов воды (*1*) в главных притоках р. Волги Оке (*а*) и Каме (*б*); сезонные изменения минерализации (*2*) и ионного состава воды в них.

С учетом климатических условий (количества осадков, влажности воздуха) выделяют географические зоны со сходными по химическому составу воды реками:

зона силикатных и гидрокарбонатных вод тропиков и субтропиков;

зона преобладания ионов SO_4^{2-} и Cl^- в водах Северного полушария;

зона преобладания ионов SO_4^{2-} и Cl^- в водах Южного полушария;

зона гидрокарбонатно-кальциевых вод Северного полушария;
зона гидрокарбонатно-кальциевых вод Южного полушария.

Приведенные ниже данные анализов воды различных рек (см. п. 3.12.2) характеризуют гидрохимический режим этих водных источников недостаточно полно. Химический состав примесей воды рек чрезвычайно динамичен и зависит от сезона года. Обычно различают два основных вида питания рек (см. рис. 3.25) — поверхностное и грунтовое. Первое из них разделяют еще на горноснеговое и ледниковое питание, сток с болот и собственно поверхностный сток с почв. Каждый из этих видов питания влияет на ионный состав и минерализацию речных вод. На рис. 3.26 и 3.27 показаны сезонные расходы р. Волги и колебания минерализации воды в ней, а также сезонные расходы воды и ионный состав в ее основных притоках — Оке и Каме. Как видно

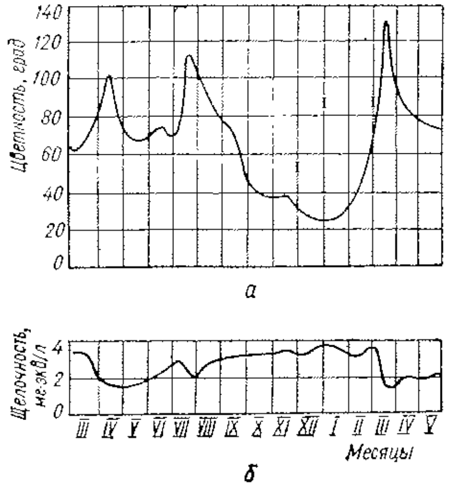


Рис. 3.28. Изменение цветности (*а*) и щелочности (*б*) воды в р. Днепр по сезонам года.

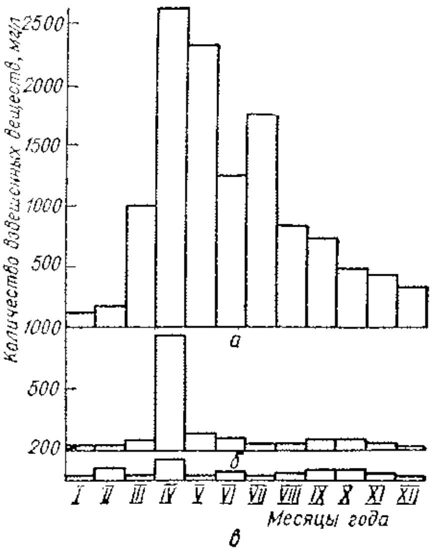


Рис. 3.29. Изменение мутности воды по сезонам года в горных (*а*), равнинных (*б*) реках и водохранилищах (*в*).

из приведенных диаграмм и графиков, резкое падение минерализации воды наблюдается в периоды весенних паводков за счет поступления талых вод. Для воды р. Днепр в этот период наблюдается сильное возрастание цветности воды за счет поступления болотных вод Полесья (рис. 3.28). Аналогично увеличивается мутность речных вод вследствие повышения скорости потока воды в паводок (рис. 3.29); для равнинных и горных рек максимумы мутности воды не совпадают по времени года, что связано с прохождением в них паводковых периодов.

Для равнинных рек (Волги, Днепра) установлены гиперболические зависимости между расходом воды и ее минерализацией (рис. 3.30, *а*), а также линейные зависимости между минерализацией воды и содержанием в ней главнейших ионов (рис. 3.30, *б*).

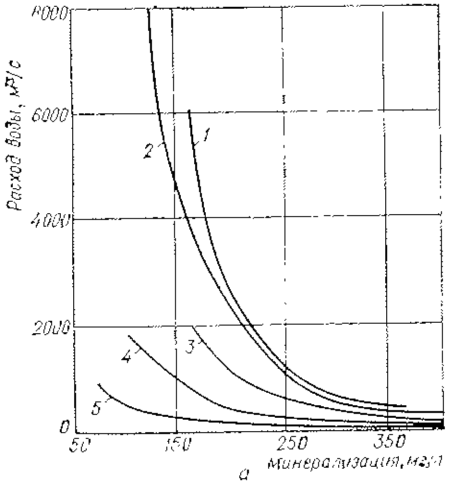


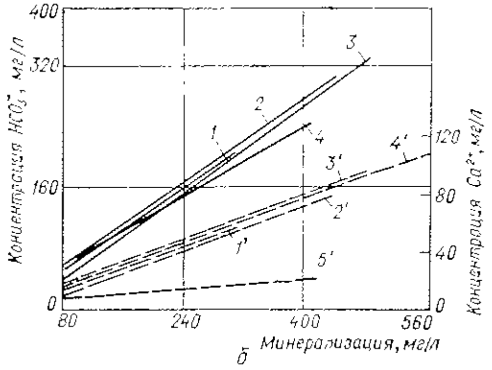
Рис. 3.30. Зависимость минерализации воды Днепра и его притоков от расхода воды (а); зависимость содержания главнейших ионов от минерализации воды (б):

а — 1 — Днепр у Берислава; 2 — Днепр у Кременчуга; 3 — Десна у Чернигова; 4 — Припять у Мозыря; 5 — Днепр у Могилева;

3.12.2. Химический состав вод некоторых рек СССР

Река	Место забора пробы	Дата	Содержа
			Ca^{2+}
Амударья	г. Турт-Куль	Июль 1940 г.	89,5
Белая	г. Уфа	2.IX 1940 г.	114,0
Волга	г. Вольск	21.VIII 1940 г.	80,4
Волхов	г. Новгород	29.VI 1938 г.	27,4
Вятка	г. Киров	18.IX 1940 г.	33,6
Днепр	с. Разумовка	27.VII 1938 г.	55,7
Дон	ст-ца Аксайская	4.VII 1939 г.	82,0
Енисей	г. Красноярск	20.IX 1936 г.	19,3
Зеравшан	устье Фандарьи	15.VII 1940 г.	41,4
Иртыш	г. Омск	25.VIII 1940 г.	24,5
Кама	г. Чистополь	6.IX 1940 г.	82,2
Кубань	хут. Тиховский	20.VII 1938 г.	37,0
Кура	с. Сальяны	24.VII 1941 г.	47,5
Лена	с. Кюсюр	8.IX 1940 г.	18,0
Москва	с. Татарово	1914—1926 гг. *	61,5
Нева	с. Ивановское	9.VII 1946 г.	8,0
Обь	г. Новосибирск	21.VIII 1940 г.	24,8
Печора	с. Усть-Цильма	19.VI 1941 г.	4,6
Пяндж	с. Такой	15.VII 1940 г.	59,6
Северная Двина	дер. Звоз	27.VIII 1946 г.	41,4
Северский Донец	ст-ца Усть-Белокалитвинская	31.VIII 1939 г.	114,0
Сырдарья	кишлак Кок-Булак	14.VII 1940 г.	105,8
Терек	ст-ца Каргалинская	26.IX 1939 г.	89,9
Урал	г. Оренбург	12.VIII 1940 г.	106,2
Эмба	ур. Дюссюке	31.V 1941 г.	165,7

* Приводятся усредненные данные.



б — содержание HCO_3^- (1—4) и Ca^{2+} (1'—5') в воде: 1, 1' — Березины; 2,2' — верхнего Днепра; 2,3' — Сожа; 2, 4' — Припяти; 3, 3' — Десны; 4, 5' — нижнего Днепра (у Берислава).

ние ионов, мг/л					
Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Сумма
3,2	11,4	140,4	78,9	45,4	369
25,0	17,0	272,1	166,9	18,0	613
22,3	12,5	210,4	112,3	19,9	458
5,8	20,8	80,4	13,3	38,4	186
9,3	24,8	186,0	7,4	8,0	269
11,8	2,3	195,2	12,9	9,2	287
18,0	52,2	260,0	112,0	44,0	568
4,0	1,5	73,2	4,0	2,6	105
3,2	9,4	102,3	36,2	10,8	203
4,7	0,1	79,3	15,3	3,4	127
21,0	10,3	190,3	132,0	13,5	449
3,0	12,0	108,0	18,0	17,0	195
19,7	34,5	170,8	71,6	38,3	382
3,8	18,8	66,4	21,2	15,2	143
14,2	23,0	250,7	5,6	2,3	357
1,2	3,8	27,5	4,5	3,8	49
5,4	0,4	85,6	13,0	...	129
2,1	3,2	24,4	2,6	3,0	40
3,2	2,9	149,4	39,5	8,6	254
9,4	13,4	122	47,1	140	247
17,9	116,3	246,4	163,0	171,5	829
1,2	1,2	153,1	105,3	35,9	403
18,6	21,2	216,9	123,4	24,9	495
27,4	11,0	265,4	156,4	14,2	580
46,7	332,2	245,9	345,5	504,6	1 641

3.13. ВОДОХРАНИЛИЩА

3.13.1. Общие сведения

Водохранилища представляют собой водоемы, образованные вследствие подъема воды в реке при сооружении плотин; по гидрохимической характеристике они близки к естественным озерам. В настоящее время лишь накапливается опыт прогнозирования гидрохимического режима водохранилищ, создаваемых в различных районах нашей страны. Изменения, происходящие с переходом от режима реки к режиму озера, в первой фазе существования водохранилища связаны с затоплением больших площадей и смывом при этом значительных масс растворимых органических и неорганических веществ, а также с новыми гидрологическими условиями — испарением, температурой воды, интенсивностью грунтового питания, возникновением стратификации и др. Поступление в воду больших количеств биогенных элементов (смыв с затапливаемых почв, сброс бытовых стоков и др.) при интенсивном прогреве воды на мелководьях создает условия для развития водорослей. В результате фотосинтеза может наблюдаться изменение газового режима водоема.

Для водохранилищ, образованных в зонах с достаточным увлажнением, при наличии постоянного стока, обычно не наблюдается значительных изменений в ионном составе воды. Возрастание минерализации происходит в водохранилищах, расположенных в местностях с сухим климатом. В результате усиленного испарения сток из этих водоемов может стать периодическим или почти прекратиться, вследствие чего минерализация увеличивается. Так, в Клебан-Быковском водохранилище плотный остаток в воде возрос с 1180 мг/л в 1933 г. до 1880 мг/л в 1936 г., я Карловском—с 600 мг/л в 1932 г. до 1400 мг/л в 1937 г., в Зуевском — с 730 мг/л в 1932 г. до 1100 мг/л в 1937 г.

Для поддержания невысокой минерализации воды и избежания интенсивного развития в ней водорослей следует создавать водохранилища более глубокие и с возможно меньшей поверхностью.

При создании водохранилищ на Днепре и Волге были проведены обширные обследования этих водных источников Институтом гидробиологии АН УССР (г. Киев) и Гидрохимическим институтом (г. Новочеркасск).

3.13.2. Волжские водохранилища

3.13.2.1. Гидрология и гидрохимия Волги до и после зарегулирования

В результате создания целого ряда водохранилищ на верхней Волге значительно изменился ее водный режим. Уровень воды в реке у Верхневолжского бейшлота поднялся на 5, у Иваньковской плотины — на 12, у Угличской — на 13, у Рыбинской — на 18, у Горьковской — на 17, у Куйбышевской — на 28, у Волгоградской — на 26 м. Распределение стока воды по месяцам ниже Рыбинского и Горьковского водохранилищ стало более равномерным, составляя от 10 (ноябрь—декабрь) до 7 (май — июнь) % годового стока. До сооружения этих водохранилищ наибольший сток наблюдался в апреле (31%), наименьший — в феврале (2%). Водный режим нижней Волги в настоящее время также несколько изменился в результате создания Куйбышевского и Волгоградского водохранилищ. До их строительства в весенний период сток у г. Тетюши (см. рис. 3.25,*а*) составлял 2/3 годового. В настоящее время он не превышает 50% в нижнем бьефе Куйбышевского и 46% в нижнем бьефе Волгоградского водохранилищ; за счет этого возросли расходы воды в меженные периоды.

Нарастание расходов воды в Волге происходит до г. Волгограда, затем они несколько снижаются в связи с потерями на инфильтрацию и испарение.

Вследствие замедления скорости воды в водохранилищах ледостав в них наблюдается на несколько дней раньше, а очищение от льда — на несколько дней позже, чем до зарегулирования.

Температура воды в р. Волге и ее притоках почти такая же, как температура воздуха. Распределение температуры воды по вертикали в нетреную погоду обычно равномерное. В безветрие наблюдается стратификация температуры — нижние слои воды холоднее верхних. В Горьковском водохранилище эта разность составляет 3—4, Куйбышевском — 4—5, Волгоградском — до 2° С.

Рыбинское водохранилище (площадь 4550 км^2, объем 25 км^3, заполнено в 1941 г.), аккумулируя паводковые маломинерализованные воды, обусловливает снижение минерализации воды нижележащих участков р. Волги. Водный сток этого водохранилища составляет 66,4% водного стока верхней Волги у устья р. Оки. Относительный состав воды остался почти таким же, как и до сооружения водохранилища.

В Горьковском водохранилище, состоящем из речной и озерной частей (площадь 1611 км^2, объем 10,3 км^3, заполнено в 1955—1957 гг.), общая минерализация воды за счет задержания части талых вод несколько снижается по сравнению с естественными условиями и находится в пределах 85,6—178,8 мг/л. Однако среднегодовая минерализация воды, сбрасываемой в его нижний бьеф, остается неизменной. Наблюдается неоднородность химического состава воды по ширине и длине Горьковского водохранилища в разные сезоны года, что связано с различием минерализации воды впадающих в него притоков. В паводковый период минерализация воды в верховьях за счет поступления талых вод ниже, чем у плотины. После прохождения паводка повышение минерализации воды у плотины происходит с запаздыванием: здесь она всегда ниже, чем в верховьях. Доминирующим анионом, как и до сооружения водохранилища, является ион HCO_3^- (36—41% экв.), за ним следует ион SO_4^{2-} (6—15% экв.), затем — ион Cl^- (2—5% экв.). Среди катионов первое место занимает ион Ca^{2+} (25—33% экв.), второе — ион Mg^{2+} (12—18% экв.), последнее — ионы $Na^+ + K^+$ (1—11% экв.). В большинстве случаев соотношение между хлоридами и щелочными металлами эквивалентное. Это явление наблюдается по всей длине реки. Содержание HCO_3^- во все периоды года больше содержания Ca^{2+}, но меньше суммы $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ (43—45% экв.). Вода относится к гидрокарбонатному классу, кальциевой группе, второму типу (см. п. 3.7.1).

Прозрачность воды р. Волги в результате уменьшения скорости течения в Горьковском водохранилище повысилась с 60—100 до 90—160 см по белому диску (Секки).

Увеличилась амплитуда колебания содержания в воде биогенных элементов азота и фосфора. Содержание их достаточно для обеспечения развития фитопланктона во все сезоны года. Наблюдается вертикальная стратификация концентрации железа: большое содержание его у дна — следствие минерализации отмершего планктона — и малые концентрации у поверхности — в результате потребления железа фитопланктоном. Замеченная тенденция понижения концентрации кремния летом объясняется потреблением его диатомовыми водорослями.

Органические вещества в отдельные периоды года в воде Горьковского водохранилища увеличивались за счет продуцирования их живыми организмами (возросла амплитуда колебаний перманганатной окисляемости). Однако цветность воды снизилась в результате уменьшения доли окрашенных органических веществ в общем балансе.

Содержание CO_2 в воде Горьковского водохранилища увеличилось; наблюдается изменение ее концентрации по высоте: бо́льшая — у дна, меньшая — у поверхности. Последнее объясняется ассимиляцией CO_2 фитопланктоном. Величина pH воды снизилась, что находится в прямой зависимости от содержания в ней свободной углекислоты.

Куйбышевское водохранилище (площадь 6500 км^2, объем 58,0 км^3, заполнено в 1955—1957 гг.) в основном питается двумя почти равными потоками воды рек Волги и Камы, которые в разные сезоны года имеют разную минерализацию. Это определяет специфику формирования минерального состава воды в водохранилище. Амплитуда колебаний солесодержания в воде в разные сезоны года нивелировалась: она увеличивалась весной и уменьшалась летом и осенью. В связи с большим объемом водохранилища наблюдается сдвиг минимума минерализации в период паводка на более позднее время — примерно на 16—20 дней. Годовой ионный сток р. Волги почти не изменился (1955 г. — 45,9 т, 1958 г. — 44,4 т).

Колебания относительного ионного состава воды в Куйбышевском водохранилище остались в тех же пределах, что и до зарегулирования. Доминирующим анионом является HCO_3^- (23,3—32,7% экв.), за ним следует SO_4^{2-} (12,2—18,4% экв.) и, наконец, Cl^- (5,1—13,4% экв.). В воде нижней Волги происходит повышение содержания ионов Cl^- за счет большой концентрации этих ионов в воде р. Камы (в зимний период 17,1—21,3% экв.). Среди катионов первое место занимает Ca^{2+} (27,4—37,8% экв.), второе — Mg^{2+} (8,6—16,0% экв.), последнее — $Na^+ + K^+$ (1,5—12,2% экв.). Вода Куйбышевского водохранилища, как и Горьковского, принадлежит по классификации О. А. Алекина (см. п. 3.7.1) к гидрокарбонатному классу, кальциевой группе, второму типу.

Прозрачность воды по диску Секки после зарегулирования резко возросла вследствие уменьшения скорости течения воды. Колебания содержания отдельных форм минерального азота увеличились по сравнению с естественными условиями, но менее заметно, чем в Горьковском водохранилище. Концентрация растворенных фосфатов изменилась в тех же пределах, что и в Горьковском водохранилище. Содержание железа, в отличие от Горьковского водохранилища, почти не имеет сезонной зависимости, наблюдается четкая его стратификация по высоте. Имеется тенденция к повышению концентрации кремния осенью и особенно зимой.

После заполнения Куйбышевского водохранилища амплитуда колебаний перманганатной окисляемости увеличилась. Понижение нижнего предела объясняется оседанием органической взвеси, а повышение верхнего предела — продуцированием органических веществ микроорганизмами. Цветность воды в Куйбышевском водохранилище снизилась по сравнению с естественными условиями.

Одни из главных результатов зарегулирования — установление вертикальной стратификации содержания кислорода в воде (наименьшее у дна и наибольшее у поверхности). Как следствие наблюдается и отчетливая стратификация свободной углекислоты, но в обратной зависимости; соответственно изменяется и величина pH воды. Это является результатом усиления фотосинтеза фитопланктона в верхних слоях воды и окисления органических веществ, содержащихся в затопленных почво-грунтах и растительности, а также в осевших на дно органо-минеральных взвесях и отмершем фитопланктоне.

Волгоградское водохранилище (площадь 3470 км^2, объем 33,5 км^3, заполнено в 1958—1960 гг.) питается в основном водой из Куйбышевского водохранилища. В нем также наблюдается разница в минерализации (по длине) по сезонам года. По ширине величина минерализации воды одинакова, только в летний период у левого берега она выше за счет притока высокоминерализованных вод рек Сок, Самара, Б. Иргиз, Еруслан. Химический состав воды на этом участке р. Волги почти не изменился по сравнению с естественными условиями. Анионы располагаются в ряд: HCO_3^- (23,5—32,2% экв.), SO_4^{2-} (9,8—20,0% экв.), Cl^- (6,2—13,6% экв.); катионы — в ряд: Ca^{2+} (25,8—34,6% экв.), Mg^{2+} (7,9—13,5% экв.), $Na^+ + K^+$ (5,7—15,0% экв.). Вода, как и в названных выше водохранилищах, относится к гидрокарбонатному классу, кальциевой группе, второму типу.

Прозрачность воды возросла, однако на ее величину оказывают существенное влияние ветровое перемешивание водных масс, а также разрушение берегов.

Содержание минеральных форм азота выше, фосфатов и железа — несколько ниже, а кремния — примерно такое же, как и в воде Куйбышевского водохранилища; вертикальная стратификация этих биогенных элементов не наблюдается.

Перманганатная окисляемость понизилась по сравнению с водой Куйбышевского водохранилища, цветность колеблется в пределах 9—29 град.

В воде Волгоградского водохранилища не наблюдается вертикальная стратификация растворенных кислорода и углекислоты.

3.13.2.2. Изменение пределов колебания состава воды на участке Горьковского водохранилища

Показатель	До образования водохранилища, 1954 г.		После образования водохранилища, 1958 г.	
	июнь	сентябрь	май	сентябрь
Температура, °C	15,4—20,4	15,6—16,4	6,6—14,9	8,1—11,0
pH	7,9—8,1	8,0—8,2	7,0—7,9	...
Прозрачность по белому диску, см	60—90	70—100	60—90	80—155
Цветность, град	50—60	47—67	27—62	14—23
Кислород				
содержание, мг/л	8,7—9,7	8,5—9,9	7,9—10,6	10,0—11,0
% насыщения	92,1—100,7	84,6—98,3	66,7—94,6	88,2—93,2
CO_2, мг/л	1,6—3,1	1,2—3,0	2,6—7,3	1,4—3,6
Окисляемость, мг О/л				
перманганатная	11,1—12,2	12,0—12,9	4,7—17,8	...
бихроматная	38,2—53,1	27,1—36,8	...	...
ПО/БО, %	21—29	34—46	...	...
NO_3^-, мг N/л	0,005—0,050	0,005—0,023	0,000—0,452	0,000—0,113
NO_2^-, мг N/л	0,000—0,002	0,000—0,004	0,000—0,010	0,000—0,004
NH_4^+, мг N/л	0,15—0,30	0,15—0,20	0,14—0,73	0,04—0,16
$\sum_N$, мг N/л	0,16—0,31	0,16—0,52	0,18—0,92	0,10—0,25
$P_{мин. раств}$, мг/л	0,003	0,002—0,005	0,006—0,012	0,002—0,022
$\sum_{Fe}$, мг/л	0,06—0,81	0,06—0,25	0,24—0,73	0,06—0,31
Si, мг/л	0,9—1,5	1,2—1,3	2,3—4,5	1,5—5,6

3.13.2.3. Изменение пределов колебания состава воды на участке Куйбышевского водохранилища

Показатель	До образования водохранилища, 1954 г.		После образования водохранилища, 1958 г.	
	июнь	сентябрь	май	сентябрь
Температура, °C	21,6—22,3	14,8—15,9	11,1—13,4	15,4—17,7
pH	7,8—8,0	8,3—8,5	7,7—8,3	7,6—8,2
Прозрачность, см	60—80	60—90	40—100	70—190

Продолжение

Показатель	До образования водохранилища, 1951 г.		После образования водохранилища, 1958 г.	
	июнь	сентябрь	май	сентябрь
Цветность, град	25—52	40—49	18—37	15—24
Кислород				
содержание, мг/л	7,2—8,8	9,7—10,7	8,5—12,0	8,1—11,7
% насыщения	79,4—96,1	94,7—105,0	75,8—110,8	81,0—118,0
CO_2, мг/л	2,8—4,7	0,8—2,4	1,7—14,4	3,0—5,9
Окисляемость, мг О/л				
перманганатная	9,4—11,8	8,2—11,6	4,8—11,1	6,6—8,5
бихроматная	20,0—23,0	23,2—27,1	...	...
ПО/БО, %	49	39	36	36
NO_3^-, мг N/л	0,00—0,06	0,00—0,02	0,07—0,61	0,01—0,90
NO_2^-, мг N/л	0,000—0,001	0,000—0,002	0,000—0,009	0,000—0,01
NH_4^+, мг N/л	0,02—0,11	0,08—0,13	0,01—0,16	0,03—0,27
$\sum_N$, мг N/л	0,02—0,016	0,09—0,15	0,18—0,67	0,22—0,95
$P_{мин. раств}$, мг/л	0,003—0,018	0,003—0,015	0,009—0,042	0,015—0,048
$\sum_{Fe}$, мг/л	0,06—0,32	0,02—0,37	0,09—0,33	0,01—0,14
Si, мг/л	1,3—2,3	1,3—2,1	1,8—3,0	0,8—2,1
$\sum_и$, мг/л	231,3—256,4	264,2—298,6	129,1—260,0	191,3—292,9

3.13.2.4. Изменение пределов колебания состава воды на участке Волгоградского водохранилища

Поквзатель	До образования водохранилища, 1954 г.		После образования водохранилища, 1961 г.	
	июнь	сентябрь	июнь	овгуст—сентябрь
Температура, °С	23,0—27,6	16,1—18,7	12,4—17,1	17,9—20,1
pH	7,7—8,1	8,4—8,5	7,6—8,2	7,7—8,2
Прозрачность, см	50—60	70—110	30—80	90—170
Цветность, град	29—56	26—45	21—29	15—22
Кислород				
содержание, мг/л	6,9—8,5	9,1—10,5	8,8—10,5	6,8—9,1
% насыщения	78,2—102,8	94,8—109,1	85,5—148,0	71,7—97,0
CO_2, мг/л	0,7—1,7	0,6—1,6	2,3—4,8	1,9—4,1
Окисляемость перманганатная, мг О/л	7,8—11,7	7,4—15,0	3,8—7,7	2,8—5,0
NO_3^-, мг N/л	0,000—0,050	0,005—0,034	0,51—0,62	0,14—0,39
NO_2^-, мг N/л	0,001—0,014	0,000	0,012—0,027	0,000—0,012
NH_4^+, мг N/л	0,01—0,05	0,12—0,15	0,14—0,29	0,03—0,07
$\sum_N$, мг N/л	0,02—0,06	0,12—0,16	0,72—0,89	0,19—0,42
$P_{мин. раств}$, мг/л	0,002—0,034	0,004—0,016	0,020—0,044	0,007—0,030
$\sum_{Fe}$, мг/л	0,13—0,47	0,02	0,11—0,16	0,00—0,09
Si, мг/л	1,6—2,3	1,2—2,1	2,1—2,7	1,8—2,5
$\sum_и$, мг/л	240,2—261,4	345,8—368,7	178,1—217,5	176,2—207,3

3.13.3. Днепровские водохранилища

3.13.3.1. Гидрология и гидрохимия Днепра до и после зарегулирования

Основным источником питания р. Днепр, как и других равнинных рек европейской части СССР, являются весенние талые воды (см. п. 3.12.1.2). Меньшее значение имеют осадки теплого периода года; подземное питание в многоводные годы наблюдается осенью и зимой, в маловодные годы — весной. Обычно в ней выделяют три части: верхний Днепр (от истока до Киева — 1375 км), средний Днепр (от Киева до Запорожья — 570 км) и нижний Днепр (от Запорожья до устья — 340 км). За период 1877—1954 гг. среднегодовой расход р. Днепр (у Лоцманской Каменки) составлял 1650 м^3/с и годовой сток — 52,3 км^3; в маловодные годы (1921) расход снижался до 717 м^3/с, а сток — до 23 км^3; в многоводные годы (1877) расход достигал 3040 м^3/с, сток — 96 км^3.

Наиболее крупные притоки — Припять, Десна, Сож и Березина — впадают в верхний участок Днепра; вместе с другими более мелкими притоками верхнего Днепра они обусловливают около 80% годового стока. Притоки среднего Днепра дают около 15% среднегодового стока, а нижнего Днепра — менее 1% (см. рис. 3.25, б).

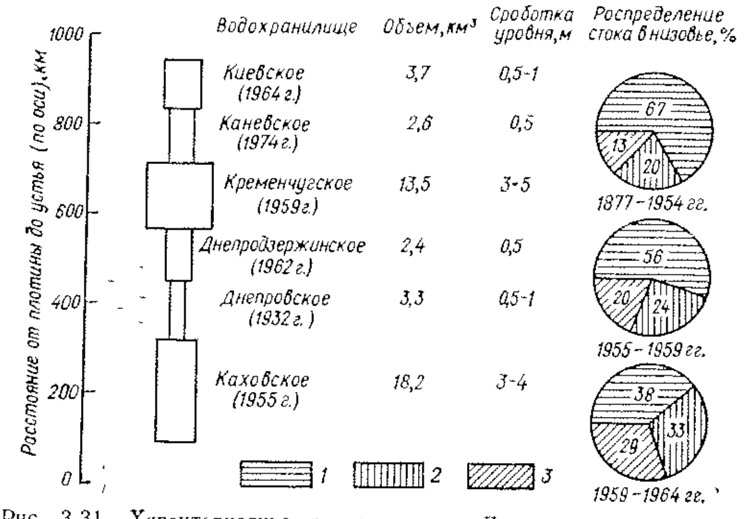


Рис. 3.31. Характеристика водохранилищ Днепровского каскада и распределение стока в низовье Днепра по периодам года до и после создания водохранилищ:

1 — весна; *2* — лето — осень; *3* — зима.

Наблюдается гиперболическая зависимость, определяющая минерализацию воды р. Днепр и ее притоков M по расходу воды Q: $M = Q^n$ (см. рис. 3.30, *а*). Установлена также линейная зависимость между минерализацией — суммой ионов $\Sigma_и$ — и содержанием $C_в$ главнейших ионов HCO_3^-, Ca^{2+}, SO_4^{2-}: $\Sigma_и = AC_в \pm B$ (см. рис. 3.30, *б*). На всем протяжении реки вода Днепра относится к гидрокарбонатному классу, кальциевой группе, второму типу по классификации О. А. Алекина (см. п. 3.7.1).

После создания на р. Днепр каскада водохранилищ (рис. 3.31), а также отвода из них воды каналами Днепр—Кривой Рог (1962 г.), Краснознаменским (1963 г.), Северо-Крымским (1963—1975 гг.) и другими водный режим его значительно изменился. Распределение стока воды стало более равномерным по сезонам года (см. рис. 3.31). В результате зарегулирования реки ее гидрология и гидрохимия обусловливаются не только водным и гидрохимическим стоком верхнего Днепра, но и процессами, происходящими в самих водохранилищах. Основное влияние на них оказывают самые большие малопроточные и регулирующие днепровский сток Кременчугское и Каховское водохранилища; русловые, проточные Киевское, Каневское, Днепродзержинское и Днепровское водохранилища имеют меньшее значение для гидрологического и гидрохимического режима Днепра.

Благодаря аккумуляции в водохранилищах весенней воды с наименьшей минерализацией и последующего ее смешения с поступающей в них более минерализованной водой в другие сезоны года произошло уменьшение годовой амплитуды колебаний концентраций отдельных ионов. Одновременно наблюдаются изменения динамики минерализации и содержания различных ионов. В верхней части водохранилищ, расположенных в верховьях, она изменилась незначительно — минерализация и содержание ионных примесей минимальны в период их паводка (весной); в нижней части — минимум наблюдается позже (в конце весны). В водохранилищах, расположенных ниже по течению, такая антибатная зависимость между расходом и минерализацией воды сдвигается еще больше — на лето и осень. Следствием является неоднородность состава воды по продольным осям водохранилищ; вертикальная стратификация минерализации не наблюдается. Накопления солей в водохранилищах не происходит, хотя вынос их в море уменьшился в связи с сокращением на 13—20% общего стока воды вследствие отвода ее по каналам. Сохранилась линейная зависимость между минерализацией воды и концентрацией в ней главнейших ионов. По расчетам в результате уменьшения стока р. Днепр на 20% средняя соленость воды Днепро-Бутского лимана возросла с 3 до 4%, что соответствует солености до зарегулировании в маловодный год.

Благоприятные абиотические условия в водохранилищах обусловили значительное увеличение в них биомассы водорослей —цветение воды. В теплые периоды года в результате фотосинтеза в верхних слоях происходит пересыщение воды кислородом, и растворенная углекислота практически исчезает; в нижних слоях, наоборот, интенсивно протекают окислительные процессы и содержание кислорода значительно снижается, а концентрация растворенной углекислоты возрастает. В водохранилищах, расположенных в верховьях, дефицит кислорода наблюдается в зимний период. Благодаря интенсивному развитию биологической жизни в днепровских водохранилищах в воде увеличилось содержание органических веществ, биологических элементов; возрос их сток и в Днепро-Бутский лиман.

Киевское водохранилище (площадь 922 км^2) имеет нормальный подпорный горизонт (НПГ), равный 103,0 м; среднюю глубину 4 м; площадь мелководий в нем составляет 40%; водообмен происходит 12—13 раз в год; гидрохимия его в основном определяется главными притоками верхнего Днепра и внутриводоемными биологическими процессами.

Каневское водохранилище (площадь 675 км^2) характеризуется следующими гидрологическими данными: НПГ — 91,5 м; средняя глубина — 3,9 м; площадь мелководий — около 24%; водообмен — 17—18 раз в год; на гидрохимическую характеристику его значительное влияние оказывает г. Киев.

Кременчугское водохранилище (площадь 2250 км^2) имеет НПГ, равный 81,0 м; среднюю глубину — 6,0 м; площадь мелководий — 18%; водообмен — 2,5—4 раза в год; оно является головным и регулирующим в каскаде днепровских водохранилищ по аккумуляции паводковых вод. Малопроточно. Динамика минерализации по сезонам года в верхней час-

ти, с преимущественно речным режимом, отличается от динамики минерализации в приплотинной части: весной она ниже, зимой — выше. В периоды весеннего паводка, особенно в приплотинной части (глубина 18—20 м), наблюдается термическая стратификация. Биологические процессы, интенсивно протекающие в водохранилище, обусловливают разнообразие газового режима, углекислотного равновесия и pH воды по сезонам года, а в летние месяцы даже в течение суток.

Днепродзержинское водохранилище (площадь 567 км²): НПГ — 64,0 м; средняя глубина — 4,3 м; площадь мелководий — 31%; водообмен — 18—20 раз в год. Это русловое проточное водохранилище не оказывает существенного влияния на гидрохимический режим Днепра.

Днепровское водохранилище (площадь 410 км²) имеет следующие характеристики: НПГ—51,4 м; средняя глубина — 8,0 м; площадь мелководий—34%; водообмен — 12—14 раз в год. Изменения минерализации воды по продольной оси водохранилища не происходит, но наблюдается ее вертикальная стратификация, особенно в приплотинном участке (глубина до 42 м). Ввод в действие Кременчугского водохранилища отразился на динамике минерализации воды — амплитуда колебаний уменьшилась, а минимум сместился с весны на осень. У плотины наблюдается стратификация растворенного кислорода и углекислоты по высоте с резкими изменениями в слое температурного скачка (с 20 до 30 м—на 4,2° С). Нижний участок водохранилища сильно загрязнен сточными водами близлежащих промышленных центров.

Каховское водохранилище (площадь 2150 м²) характеризуется следующими гидрологическими показателями: НПГ — 16,0 м; средняя глубина — 8,5 м; площадь мелководий — 5%; водообмен — 2—3 раза в год По сезонам года наблюдается термическая стратификация по высоте; геотермия проявляется осенью вследствие ветрового перемешивания. Минерализация воды определяется расположенными выше по течению водохранилищами: все лето в приплотинной части вода имеет повышенную минерализацию; минимум приходится на осень и зиму. Уменьшилась амплитуда колебаний минерализации воды. По продольной оси разница в минерализации существует во все сезоны года, по высоте она отсутствует. Газовый режим, углекислотное равновесие и pH воды изменяются по сезонам года так, как в Кременчугском водохранилище, что связано с интенсивным протеканием биологических и биохимических процессов в водохранилище, а также повышенным поступлением биогенных элементов из расположенных выше по течению водохранилищ.

3.13.3.2. Зависимость между минерализацией $\Sigma_и$ и содержанием главнейших ионов в воде Днепра и его притоков

Водный источник	Математическая зависимость
Припять (правый приток)	$\Sigma_и = 1,4 \cdot (HCO_3^-) - 4$
	$\Sigma_и = 5,70 \cdot (Ca^{2+}) - 36$
Десна (левый приток)	$\Sigma_и = 1,35 \cdot (HCO_3^-) + 24$
	$\Sigma_и = 5,50 \cdot (Ca^{2+}) - 20$
Верхний Днепр	$\Sigma_и = 1,36 \cdot (HCO_3^-) + 4$
	$\Sigma_и = 5,60 \cdot (Ca^{2+})$
Нижний Днепр	$\Sigma_и = 1,617 \cdot (HCO_3^-) - 3$
	$\Sigma_и = 5,715 \cdot (Ca^{2+}) - 2$
Кременчугское водохранилище	$\Sigma_и = 1,46 \cdot (HCO_3^-) + 20$
	$\Sigma_и = 5,9 \cdot (Ca^{2+}) - 20$
	$\Sigma_и = 15,5 \cdot (SO_4^{2-}) + 30$
Каховское водохранилище	$\Sigma_и = 1,55 \cdot (HCO_3^-) + 14$
	$\Sigma_и = 5,5 \cdot (Ca^{2+}) + 4$
	$\Sigma_и = 11,5 \cdot (SO_4^{2-}) + 16$

3.13.3.3. Отношение концентрвцин отдельных ионов к их сумме для воды нижнего Днепрв

Ион	Отношение для концентрации, выраженной		Ион	Отношение для концентрации, выраженной	
	в мг/л	в % экв.		в мг/л	в % экв.
HCO_3^-	0,615	39	Ca^{2+}	0,176	33
SO_4^{2-}	0,089	6	Mg^{2+}	0,041	12
Cl^-	0,048	5	$Na^+ + K^+$	0,031	5

3.13.3.4. Измененне пределов колебания состава воды Днепрв в результате создания водохрвнилищ

Показатель	До образования водохранилищ	После образования водохранилищ
pH	7,0—8,6	7,0—9,9
Цветность, град	15—120	15—210
Кислород		
содержание, мг/л	0,5—15	0—23
% насыщения	3—120	0—290
CO_2, мг/л	0—25	0—55
Окисляемость, мг О/л		
перманганатная	4—18	6—29
бихроматная	13—41	15—65
ПО/БО, %	30—50	20—60
$C_{орг}$, мг/л	3—15	7—33
$N_{орг}$, мг/л	0,3—1,3	0,4—3,5
$P_{орг}$, мг/л	0,01—0,05	0,02—0,23
C : N	8—23	5—20
C : P	165—300	90—380
NO_3^-, мг/л	0—1	0—2
NO_2^-, мг/л	0—0,2	0—0,4
NH_4^+, мг/л	0—1,3	0,01—3,7
$PO_{4\,общ}^{3-}$, мг Р/л	0,01—0,15	0—0,6
$PO_{4\,раств}^{3-}$, мг Р/л	...	0—0,5
Σ_{Fe}, мг/л	0—2,9	0—2,0
Si, мг/л	1—12	1—12
Mn^{2+}, мг/л	...	0—1,9
Ca^{2+}, мг/л	15—80	20—75
Mg^{2+}, мг/л	1—20	1—20
$Na^+ + K^+$, мг/л	1—30	1—30
Cl^-, мг/л	1—30	1—30
SO_4^{2-}, мг/л	5—60	5—60
HCO_3^-, мг/л	65—300	40—270
CO_3^{2-}, мг/л	0—12	0—50
$\Sigma_и$, мг/л	100—470	110—460
Жесткость общая, мг · экв/л	1—5	2—5

3.14. ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ

3.14.1. Происхождение и краткая характеристика

3.14.1.1. Общие сведения

Вода в земной коре находится в парообразном, гигроскопическом, пленочном, капиллярном, гравитационном и твердом состояниях (рис. 3.32, *а*). Наибольший интерес для водоснабжения представляет гравитационная, или свободная, вода, которая в своем перемещении подчиняется исключительно силе гравитации. В зависимости от условий залегания эта вода может быть безнапорной, со свободной поверхностью зеркала воды в пористых грунтах над водонепроницаемым слоем, и напорной, находящейся между водонепроницаемыми слоями (рис. 3.32, *б*).

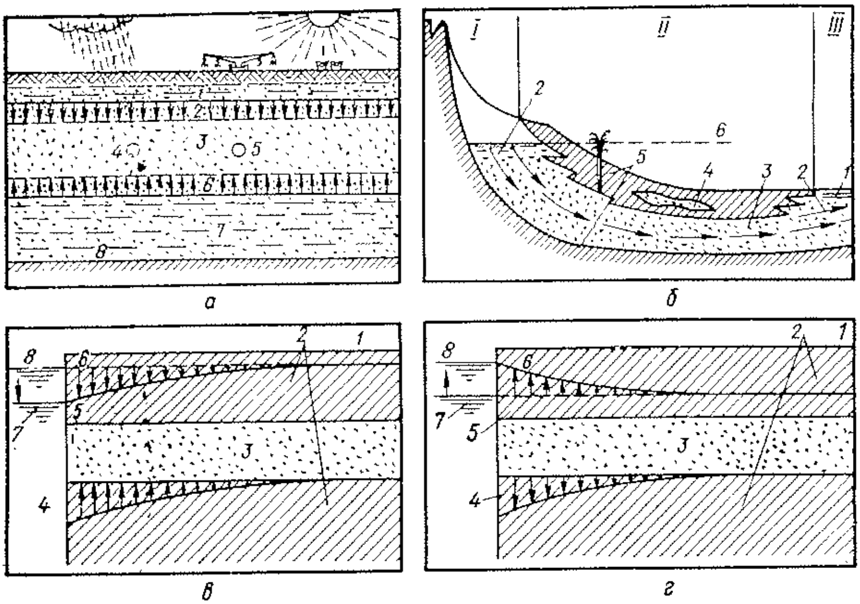


Рис. 3.32. Схема расположения подземных вод:

а — грунтовые воды: *1* — зона увлажнения грунта; *2* — зона капиллярноподвешенной влаги; *3* — воздухонасыщенная зона (гравитационная влага отсутствует); *4* — прочносвязанная (гигроскопическая) влага; *5* — рыхлосвязанная (пленочная) влага; *6* — зона капиллярного подъема; *7* — горизонт грунтовых вод; *8* — водонепроницаемый пласт; *б* — пластовые воды: *I* — область питания подземных вод; *II* — артезианский водоносный пласт; *III* — область налива подземных вод; *1* — поверхность грунтовых вод; *2* — безнапорные воды; *3* — напорные воды; *4* — линза пресных вод; *5* — водонепроницаемые породы; *6* — пьезометрический уровень пластовых вод; *в* и *г* — сжатие и расширение водоносного пласта: *1* — поверхность земли; *2* — водонепроницаемые породы; *3* — водоносный пласт; *4* — эпюра изменения внутрипластового давления; *5* — измененный пьезометрический уровень подземных вод; *6* — первоначальный пьезометрический уровень; *7* — понижение давления воды; *8* — повышение давления воды.

Из всех видов водных ресурсов подземные пресные воды наиболее ценны для водоснабжения — они существуют даже в аридном поясе Земли (пустыни и полупустыни), сток их наиболее стабилен (не наблюдается пересыхание или промерзание), в большинстве случаев не требуется их очистка. В последнее время подземные воды рекомендуется использовать преимущественно для хозяйственно-питьевого водоснабжения.

По В. И. Вернадскому подземные воды занимают промежуточное место между поверхностными водами биосферы и глубинными водами, которые примыкают к границе существования жидкой фазы и находятся с твердыми породами земной коры в своеобразном динамическом равновесии. По вертикальному расположению он выделяет: воды верхних земных покровов, пластовые, подземные, восходящие воды (минеральные источники, жильные воды, вулканические, сопочные, гейзерные) и волосные воды горных пород.

Наиболее близко к земной поверхности в зоне аэрации расположена верховодка; состав этих вод резко изменяется в зависимости от гидрометеорологических условий, они легко подвергаются загрязнению и в качестве питьевых непригодны. Остальные безнапорные подземные воды подразделяются на грунтовые и межпластовые.

Грунтовые безнапорные воды образуются в результате просачивания влаги через почву и скопляются над водоупорными пластами; режим их также зависит от гидрометеорологических факторов, в связи с чем наблюдается колебание уровней дебита и химического состава по сезонам года. Обычно различают две формы залегания этих вод: грунтовый бассейн — котловина с водонепроницаемым ложем, заполненная грунтовой водой, не имеющей ясно выраженного течения; грунтовый поток — в водоносном слое наблюдается течение воды в сторону наклона водоупорного ложа или выклинивание ее в виде источников, ключей и родников в речную долину или овраг. Грунтовые воды широко используются для водоснабжения в сельской местности (колодцы).

Межпластовые безнапорные воды — сравнительно редкая разновидность грунтовых вод, встречающихся в мощных водоносных пластах, перекрытых несколькими слоями пород, среди которых могут встречаться и водоупорные; обычно эти воды не заполняют всего водопроницаемого слоя, уровень их остается свободным и давление над ним равно атмосферному.

Особо важное значение для водоснабжения имеют напорные (артезианские) подземные воды. Артезианские пластовые воды залегают в грунтах между водонепроницаемыми пластами; они имеют устойчивый состав, являются наиболее надежными в санитарном отношении и могут использоваться для питьевых целей без всякой обработки. В артезианских напорных пластах к гравитационным силам, движущим водный поток, добавляются упругие силы воды и вмещающей ее горной породы, зажатых в слоях земной коры; давление в водоносном пласте зависит от горизонта воды на границе артезианского пласта, а также отбора воды через скважины (рис. 3.32, *в*, *г*). Площадь, занимаемая напорным водоносным пластом, называется артезианским бассейном; в европейской части широко известны Северо-Украинская мульда и Московский каменноугольный артезианский бассейн.

3.14.1.2. Теории образования подземных вод

Теория	Основные положения
Инфильтрационная	В земной коре происходит накопление воды в результате: фильтрации через почву атмосферных осадков, а также насыщения водой грунтов на берегах рек, озер, морей; антропогенного влияния — фильтрация воды из водохранилищ, каналов, прудов, орошаемых сельскохозяйственных угодий и при искусственном восполнении грунтовых вод

Продолжение

Теория	Основные положения
Конденсационная	Водяные пары подземного воздуха вследствие разности их упругости в объеме и над поверхностью твердой фазы обусловливают возникновение гигроскопической и пленочной влаги в частицах грунта; по мере накопления эта влага переходит в капельножидкую гравитационную фазу и сила тяжести увлекает капли воды вниз до водоупорного слоя
Ювенильная	а) На больших глубинах земной коры в зоне метаморфизма выделяются газы, в том числе водород и кислород, которые, соединяясь, дают первородную, ювенильную, т. е. «девственную», воду
	б) В толще Земли происходит «зонная плавка» — более тяжелые и тугоплавкие жидкие горные породы оказываются внизу, постепенно превращаясь в базальты, а легкоплавкие, насыщенные газами, перемещаются вверх, где на определенной глубине образуются граниты и выделяется (сначала в виде пара, затем в капельножидком состоянии) первичная, «юная» вода
	в) На поверхности земной коры в результате выветривания образуются минералы — гидраты (каолин, цеолит, железняк и др.), которые потом, в процессе движения земной коры, попадают в зону высоких температур и давлений (метаморфизма); дегидратируясь, они создают свою воду, и эта ювенильная вода затем снова появляется на поверхности, совершая круговорот, исчисляемый целыми геологическими эпохами
Седиментационная	На дне древнего архейского моря непрерывно протекал процесс накопления илисто-глинистых осадков (седиментация); после отступления морской воды в современные границы Мирового океана сохранились ее остатки в пониженных местах морского дна — озера, которые затем заполнились осадочными грунтами и скрылись под позднейшими наслоениями. Это привело к образованию залежей в глубоких геологических структурах свободной, гравитационной и физически связанной воды; различают еще и воду органического происхождения, образовавшуюся за счет распада органических веществ, содержавшихся в илисто-глинистых осадках

3.14.2. Подземный сток

Современная наука признает существование всех типов вод, образовавшихся по перечисленным в п. 3.14.1.2 теориям — инфильтрационных, конденсационных, ювенильных и седиментационных. В водоснабжении и гидротехнике используют в основном залегающие близко к поверхности Земли инфильтрационные и конденсационные воды.

Ресурсы подземных вод могут быть охарактеризованы величиной подземного стока в реки; для территории СССР, превышающей $20 \cdot 10^6$ км², он составляет более 30 000 м³/с, что составляет 24% общего речного стока. Различают три основных взаимосвязанных фактора, определяющих формирование подземного стока — климат, рельеф и структурно-гидрогеологические условия. Величина подземного стока представляет собой интегральную характеристику сложных явлений питания, движения и дренирования подземных вод; при его расчете учитываются в основном инфильтрационные воды.

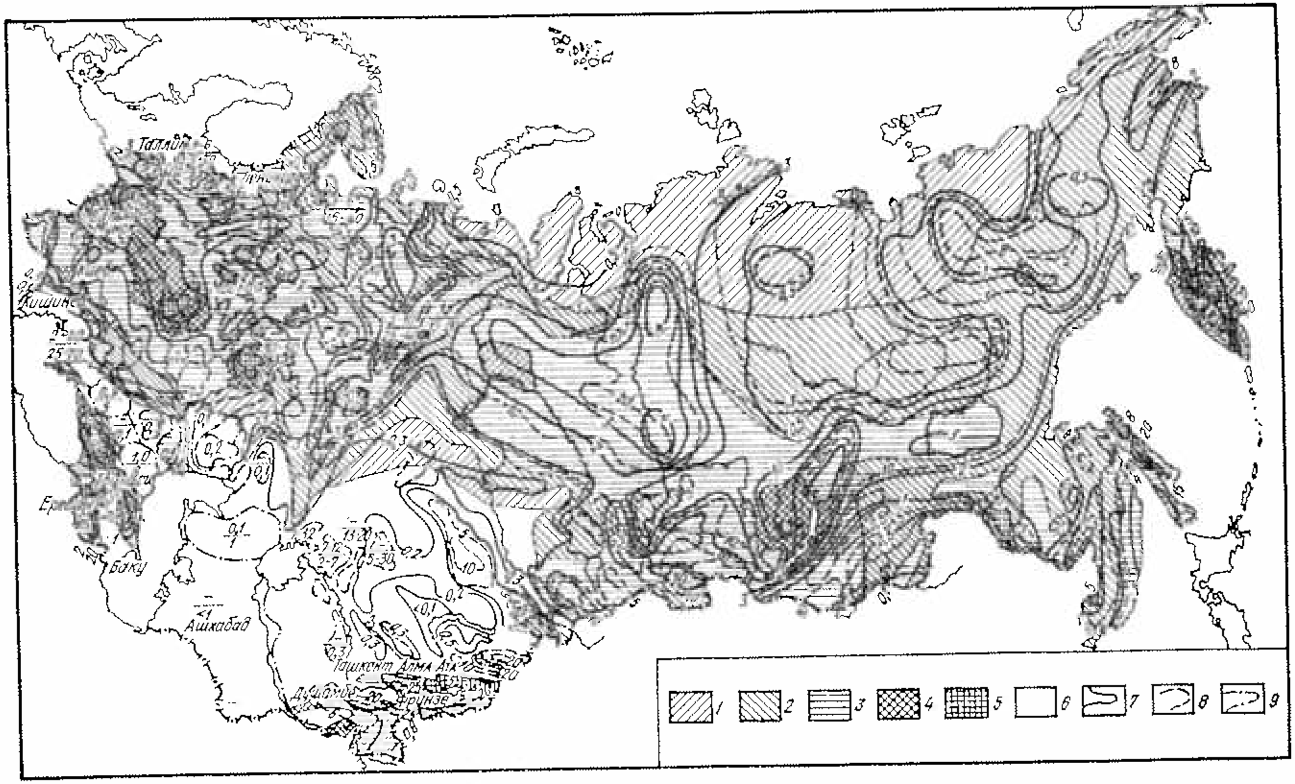


Рис. 3.33. Схематическая карта подземного стока на территории СССР: величина подземного стока, % общего речного стока:

1 — 10; *2* — 10—20; *3* — 30—40; *4* — 40—50; *5* — > 50; *6* — не рассчитывались; *7* — изолинии модулей подземного стока, л/с; *8* — изолинии коэффициентов подземного стока, % от осадков; *9* — изолинии сложных условий формирования подземного стока (числитель — модуль стока; знаменатель — коэффициент стока).

Широтная горизонтальная зональность подземного стока (рис. 3.33) по территории европейской части СССР и Западной Сибири отражает влияние климата; количество атмосферных осадков симбатно, а величина испарения антибатна наблюдаемым значениям модулей подземного стока. В пределах горных массивов европейской части СССР, Восточной Сибири, Дальнего Востока и Средней Азии наблюдается вертикальная зональность подземного стока. Влияние местных гидрогеологических условий заметно в районах развития карста; в северо-восточной части территории СССР особенно большое влияние на подземный сток оказывает региональное распределение многолетнемерзлых пород.

3.14.3. Гидрохимия подземных вод

3.14.3.1. Характеристика химического состава

Химический состав подземных вод в первую очередь определяется тесным контактом их с разнообразными породами и почвами; очень существенное влияние на их состав оказывают разобщенность водоносных горизонтов, глубина залегания, ограниченность соприкосновения с атмосферой и другие факторы. В связи с этим отмечается исключительное разнообразие химического состава и величин минерализации подземных вод.

В европейской части СССР различают следующие грунтовые воды:

тундровые воды, залегающие очень близко к поверхности, содержащие большое количество органических веществ и почти полностью свободные от минеральных солей;

воды северной половины территории, залегающие на глубине 2—6 (редко 10) м, содержат меньшее количество органических соединений и большее количество ионов минеральных солей;

воды неглубоких оврагов, находящиеся на глубине 20—25 м, почти не содержат органических веществ и более минерализованы;

воды глубоких оврагов, характеризующиеся глубиной залегания меньше 50 м, удовлетворительным качеством и средней жесткостью;

воды овражно-балочной зоны, которые залегают на глубине 50—60 м и имеют высокую минерализацию, доходящую до степени, при которой они непригодны для питьевых целей;

воды зоны причерноморских балок, имеющие глубину залегания до 100 м; очень жесткие, засоленные или солоноватые;

воды прикаспийских балок, залегающие местами близко к поверхности, сильно засоленные.

Как правило, грунтовые воды зон с повышенной влажностью маломинерализованы, в них доминируют ионы HCO_3^-, Ca^{2+} и Mg^{2+}, содержание SO_4^{2-} и Cl^- в незагрязненных водах невелико. В засушливых районах минерализация грунтовых вод возрастает, проходя стадии: силикатно-карбонатных вод, сульфатно-карбонатных вод, хлоридно-сульфатных вод и сульфатно-хлоридных вод.

Химический состав минеральных компонентов межпластовых и пластовых вод более стабилен и не подвержен сезонным колебаниям; он зависит от состава пород, вмещающих водоносный слой, и степени его раскрытости. Для подземных вод некоторых отложений выделяют следующие характерные особенности их химического состава:

воды силурийской системы (в известняках) имеют минерализацию до 300—500 мг/л с преобладанием ионов HCO_3^-, Ca^{2+} и Mg^{2+} и малым содержанием SO_4^{2-}, Cl^- и Na^+;

воды кембрийских отложений содержат от 2 до 5 г/л минеральных солей, среди которых доминируют Cl^- и Na^+;

воды морских отложений пермской системы обычно характеризуются повышенной минерализацией с превалирующим содержанием SO_4^{2-}, Ca^{2+}, Cl^- и Na^+;

воды девонских отложений различны по составу и в зависимости от условий залегания и состава пород имеют минерализацию в диапазоне от пресных вод до рассолов.

При росте минерализации подземных вод наблюдаются общие закономерности изменения ионного состава, характерные для природных вод: изменение доминирующего содержания анионов $HCO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} \rightarrow Cl^-$ и катионов $Ca^{2+} \rightarrow Na^+$ (содержание Mg^{2+} увеличивается, но он не преобладает над Ca^{2+} и Na^+).

3.14.3.2. Состав воды Московского каменноугольного артезианского бассейна

Артезианские воды, используемые для водоснабжения г. Москвы, водоупорными глинами разделены на следующие горизонты: верхний каменноугольный — Гжельский (I), средний каменноугольный — Московский (II); нижний каменноугольный — Серпуховский (III).

Показатель	Средние данные анализов за 1936—1942 гг. для горизонтов		
	I	II	III
Сухой остаток, мг/л	265,5	332,9	459,8
Щелочность, мг · экв/л	4,6	4,8	3,1
Железо, мг/л	0,35	0,22	0,16
Хлориды, мг/л	6,8	8,7	8,5
Сульфаты, мг/л	29,4	51,2	186,0
Азот аммиака солевого, мг/л	0,27	0,27	0,22
Азот нитратов, мг/л	0,19	0,04	0,00
Окисляемость, мгО/л	1,25	1,26	0,87
Число колоний в 1 мл	8	12	15
Титр кишечной палочки	500	500	500

3.14.4. Солоноватые и соленые подземные воды

Артезианские бассейны: *1* — залегают ближе других к поверхности земли повсеместно, иногда чередуясь с рассолами или локальными скоплениями (линзами) пресных вод и обычно преобладают в вертикальном разрезе бассейна; *2* — то же, но уступают по мощности залегающим ниже рассолам; *3* — расположены первыми от поверхности земли и преобладают в вертикальном разрезе бассейна, но разделяются или подстилаются горизонтами пресных вод (обращенная гидрогеохимическая зональность); *4* — залегают первыми от поверхности земли, но уступают по мощности залегающим ниже пресным водам; *5* — залегают на глубине преимущественно до 100—200 м, ниже зоны пресных вод и преобладают в вертикальном разрезе бассейна; *6* — то же, но уступают по мощности залегающим ниже рассолам; *7* — залегают на глубине преимущественно от 100—200 до 500 м, ниже зоны пресных вод и преобладают в вертикальном разрезе бассейна; *8* — то же, но уступают по мощности залегающим выше пресным водам; *9* — то же, но уступают по мощности залегающим ниже рассолам; *10* — залегают на глубине более 500 м, ниже зоны пресных вод, или отсутствуют; *11* — залегают (чаще по пред-

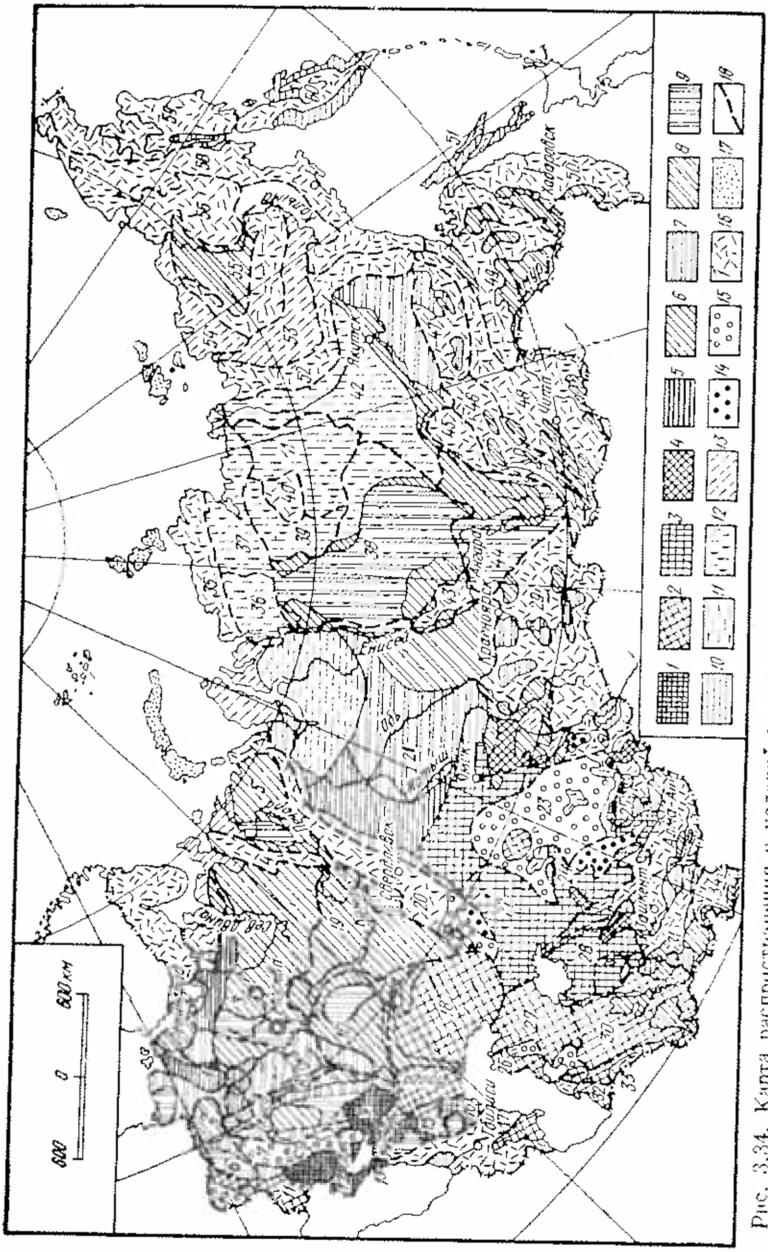


Рис. 3.34. Карта распространения и условий залегания солоноватых и соленых подземных вод на территории СССР (обозначения см. в ч. 3.14.4).

положению) ниже зоны многолетнемерзлых пород и, вероятно, преобладают в вертикальном разрезе бассейна; *12*—то же, но, вероятно, уступают по мощности залегающим ниже рассолам; *13* — распространены (по предположению) на неустановленной глубине, ниже зоны пресных вод или многолетнемерзлых пород.

Гидрогеологические массивы и складчатые области:

14 — залегают первыми от поверхности земли повсеместно (пресные воды образуют лишь локальные скопления); *15* — распространены ближе других к поверхности земли, но чередуются с пресными водами; *16* — практически отсутствуют (распространены лишь локально или на больших глубинах); *17* — территории, не изученные в гидрогеологическом отношении; *18* — границы и номера гидрогеологических районов.

Цифры на карте — гидрогеологические районы: *1* — гидрогеологический массив Балтийского кристаллического щита; *2* — Прибалтийско-Польско-Украинский артезианский бассейн; *3* — Московский артезианский бассейн; *4* — Тиманская гидрогеологическая складчатая область; *5* — Печорская система артезианских бассейнов; *6* — система гидрогеологических массивов и предгорных артезианских бассейнов Восточных Карпат; *7* — гидрогеологический массив Украинского кристаллического щита; *8* — Днепровско-Донецкий артезианский бассейн; *9* — Донецкая гидрогеологическая складчатая область; *10* — Ульяновско-Саратовский артезианский бассейн; *11* — Причерноморский артезианский бассейн; *12* — система гидрогеологических массивов Горного Крыма с бассейнами грунтовых и артезианских вод; *13* — Керченско-Таманская система малых межгорных артезианских бассейнов; *14* — Азово-Кубанский артезианский бассейн; *15* — Ставропольская система бассейнов грунтовых и артезианских вод; *16* — Терско-Кумский артезианский бассейн; *17* — система гидрогеологических складчатых зон и артезианских бассейнов Кавказа; *18* — Прикаспийский артезианский бассейн с обрамлением; *19* — Волго-Камская система артезианских бассейнов и Предуральский краевой артезианский бассейн; *20* — Уральская гидрогеологическая складчатая зона; *21* — Западно-Сибирская платформенная артезианская область; *22* — сложный Тургайский артезианский бассейн с Северо-Аральской группой артезианских бассейнов; *23* — Центрально-Казахстанская гидрогеологическая складчатая область; *24* — Чу-Сарысуйский артезианский бассейн; *25* — система гидрогеологических складчатых зон и межгорных артезианских бассейнов Северного и Центрального Тянь-Шаня; *26*—Мангышлакско-Туаркырская гидрогеологическая складчатая зона с прилежащими артезианскими бассейнами; *27*—Устюртская система артезианских бассейнов; *28* — сложный Сырдарьинский (Кызылкумский) артезианский бассейн; *29* — Саяно-Алтайская гидрогеологическая складчатая зона с системой межгорных артезианских бассейнов; *30* — сложный Амударьинский (Каракумский) артезианский бассейн; *31* — система гидрогеологических складчатых зон межгорных и предгорных артезианских бассейнов Западного Тянь-Шаня; *32* — Закаспийский (Западно-Туркменский) артезианский бассейн; *33* — Копетдагская гидрогеологическая складчатая зона; *34* — Памирская гидрогеологическая складчатая область; *35* — Таймырская гидрогеологическая складчатая зона; *36* — Усть-Енисейский артезианский бассейн; *37* — Хатангский артезианский бассейн; *38* — Тунгусский артезианский бассейн; *39* — Котуйский артезианский бассейн; *40* — Анабарский гидрогеологический массив; *41* — Оленекский артезианский бассейн; *42* — Якутский артезианский бассейн; *43* — Енисейская гидрогеологическая складчатая зона; *44* — сложный Ангаро-Ленский артезианский бассейн; *45* — Патомо-Витимский гидрогеологический массив; *46*—Восточно-Саянская и Байкало-Чарская гидрогеологические складчатые зоны с межгорными артезианскими бассейнами Байкальского типа; *47* — Алданский гидрогеологический массив; *48* — Забайкальская (Даурская) гидрогеологическая складчатая зона с межгорными артезианскими бассейнами Забайкальского типа; *49* — Амуро-Охотская (Зейско-Буреинская) гидро-

геологическая складчатая область; *50*—Сихотэ-Алиньская гидрогеологическая складчатая зона; *51* — Сахалинская гидрогеологическая складчатая зона; *52*—Верхоянский гидрогеологический массив; *53*—Яно-Индигирский межгорный артезианский бассейн; *54* — Индигиро-Колымский (Приморский) платформенный артезианский бассейн; *55* — Колымский межгорный артезианский бассейн; *56* — Полоусненско-Омолонская гидрогеологическая складчатая зона с системой межгорных артезианских и криогенных бассейнов; *57*—Ангойско-Чукотская гидрогеологическая складчатая зона; *58* — Охотско-Чукотская вулканогенная гидрогеологическая складчатая зона; *59* — Корякская гидрогеологическая складчатая зона; *60* — Камчатско-Курильская гидрогеологическая складчатая зона с системой межгорных артезианских бассейнов.

3.14.5. Состав минеральных вод некоторых источников СССР (мг/дм^3)

Ион	Пятигорск, Александровско-Ермолинский источник, Ессентуки (t = 46,2° C)	Ессентуки, источник № 4 (t = 11,7° C)	Кисловодский нарзан (t = 12,75° C)	Железноводск, Смирновский источник (t = 40,1° C)	Мацеста, источник № 6 (t = 21° C)	Серноводск (Терский район) (t = 68—72° C)	Ижевский источник	Липецкий источник, подземная галерея
Li^+	0,19	0,64	0,05	0,25	...	0,57	...	...
Na^+	1 021	2 486	117,1	551,8	3 384	1 110	575	31,0
K^+	60,3	9,9	13,3	33,8	130,6	13,1	186	14,9
Mg^{2+}	63,1	55,9	84,6	42,2	179,4	37,0	210	24,5
Ca^{2+}	445,0	149,3	362,2	275,5	533,9	...	70	107
Sr^{2+}	44,6	1,7	0,8	0,13	...	...	...	...
Ba^{2+}	0,002	2,36	0,03	0,014	...	0,2	...	...
NH_4^+	1,14	...	0,79	0,31	...	...	...	...
Mn^{2+}	0,18	0,24	0,065	0,078	...	...	...	...
$Fe_{общ}$	0,26	6,63	1,28	4,93	...	Следы	...	4,2
F^-	0,24	Следы	0,016	0,039	...	...	...	...
Cl^-	1 056	1 687	128,4	250,6	6 312	1 142	...	1 054
Br^-	4,89	4,05	0,33	0,74	...	2,5	...	...
I^-	0,226	1,0	0,011	0,017	...	0,2	...	...
SO_4^{2-}	833	...	451,7	748,5	...	135,5	...	1 815
$S_2O_3^{2-}$	...	...	...	...	...	...	...	...
HS^-	0,021	...	...	...	...	...	...	...
HPO_4^{2-}	0,089	...	0,163	0,01	...	...	...	...
$HAsO_4^{2-}$	0,022	...	...	0,027	...	...	...	...
HBO_2^-	4,32	...	0,39	0,58	...	...	...	...
SiO_2	55,9	12,7	10,1	33,1	10,7	47,5	12,8	12,8
$CO_{2\ общ}$	2 171	5 625	2 772	2 128	...	870	...	165
$CO_{2\ связ}$	582,2	1 597	387,3	447,6	...	313	...	...
$CO_{2\ своб}$	1 007	2 432	1 997	1 233	...	244	...	...
HCO_3^-	1 614	4 427	1 074	1 241	...	...	...	...
$H_2S_{общ}$	10,8	...	...	...	222	...	...	...
$H_2S_{своб}$	10,2	...	...	...	...	23	...	...
Сухой остаток	4 342	6 610	1 711	2 547	1 095	2 914	5 198	0,536
Углеводороды	...	...	...	...	...	...	...	...

Продолжение

Ион	Боржоми, Екатерининский источник ($t = 28{,}5°$ C)	Абастумани, Богатырский источник ($t = 48°$ C)	Миргородская вода	Березовская вода	Поляна квасова	Лужанская вода № 1	Свалява	Нафтуся
Li^+	1,16	...	...	...	...	...	...	...
Na^+	1,533	1 389	} 958,6	70,6	3 004,0	} 1 023,9	2 425,4	3,5
K^+	35,7	2,6			14,0			41,9
Mg^{2+}	50,3	1,4	18,3	26,2	19,8	3,5	19,6	103,6
Ca^{2+}	121,2	36,0	32,1	102,0	119,4	141,2	191,7	...
Sr^{2+}	5,6	...	...	...	...	...	...	...
Ba^{2+}	4,6	...	...	...	...	...	...	...
NH_4^+	1,98	...	...	...	...	...	...	...
Mn^{2+}	0,05	...	...	...	...	...	...	...
$Fe_{общ}$	2,94	...	1,6	3,0	1,7	0,8	Следы	...
F^-	0,14	...	...	...	...	...	...	...
Cl^-	400,2	147,6	1 183,0	36,9	541,0	60,4	150,0	24,5
Br^-	0,65	...	...	...	...	...	...	...
I^-	0,35	...	0,5	...	...	...	...	...
SO_4^{2-}	0,92	146,8	187,6	70,8	Следы	8,0	54,3	35,4
$S_2O_3^{2-}$	...	2,2	...	...	...	...	...	...
HS^-	...	3,6	...	...	...	...	...	...
HPO_4^{2-}	0,16	...	...	...	...	...	...	...
$HAsO_4^{2-}$	0,05	...	...	...	...	...	...	...
HBO_2^-	33,2	...	...	...	...	...	...	...
SiO_2	22,2	...	...	41,0	16,0	27,6	40,0	...
$CO_{2\,общ}$	4 094	...	...	...	...	...	...	...
$CO_{2\,связ}$	1 668	...	...	...	...	...	...	...
$CO_{2\,своб}$	1 157	...	...	0,6	2 380	3 256,0	1 466,0	57,0
HCO_3^-	4 072	30	461,2	481,9	7 527,6	3 050,0	6 788,0	448,0
$H_2S_{общ}$	...	...	...	...	...	...	...	...
$H_2S_{своб}$	3,3	...	...	. .	...	...	...	0,6
Сухой остаток	4 208	...	2 842,9	832,4	11 243,9	4 323,7	9 669,0	656,9
Углеводороды	...	...	...	...	...	...	...	1,4

3.15. МОРСКИЕ ВОДЫ

3.15.1. Гидрология и гидрохимия океанов и морей

Океаны и моря занимают площадь 361 059 000 км², что составляет 71% поверхности Земли; они содержат 1 370 323 000 км³, или $1413 \cdot 10^{18}$ кг водного раствора электролитов средней концентрации (~0,5 M раствор NaCl, 0,05 M раствор $MgSO_4$ и др.).

Характерная особенность гидрохимии морской воды — при колебаниях общей концентрации солей (солености морской воды) отношения между главными компонентами (см. п. 3.7.1) остаются примерно постоянными (принцип Марсета). На основании этого принципа, определив концентрацию одно-

го из главнейших ионов, можно рассчитать содержание остальных; так, для океанов и открытых морей наблюдаются следующие соотношения: $Cl^- : (Na^+ + K^+) = 1{,}744$; $Cl^- : SO_4^{2-} = 7{,}186$; $Cl^- : Mg^{2+} = 14{,}84$ и др.

Соленость морской воды по Серенсену (S) определяется как сумма солей в граммах, получаемых при выпаривании 1 кг воды и высушивании сухого остатка до 480°С; при этом все карбонаты должны быть превращены в оксиды, галогены заменены хлором, а органические вещества сожжены.

Хлорность (Cl) — содержание хлора, брома и иода в граммах (определенные аргентометрически по Фольгарту) в 1 кг воды в пересчете на хлорид-ион. Хлористость — концентрация хлора в 1 л воды — употребляется редко; она равна хлорности, умноженной на плотность воды при 20°С.

Существует эмпирическое соотношение $S^0/_{00} = 0{,}03 + 1{,}805\ Cl^0/_{00}$.

Наибольшая соленость морской воды в тропических широтах (35—37°/₀₀) обусловлена сильным испарением воды; очень высокая она в северо-западной части Индийского океана (> 36°/₀₀) и особенно в Красном море и Персидском заливе (> 40°/₀₀). Несколько понижается соленость вблизи экватора (до 34°/₀₀) вследствие разбавления воды большим количеством атмосферных осадков. В высоких широтах в результате таяния льдов и малого испарения соленость поверхностных морских вод падает (34—30°/₀₀).

Минерализация морской воды в основном определяется главнейшими ионами и в первую очередь Cl^- и Na^+; по концентрации ионы образуют ряды: $Cl^- > SO_4^{2-} > HCO_3^- + CO_3^{2-}$ и $Na^+ + K^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$. Содержание некоторых компонентов морской воды, особенно участвующих в обмене, осуществляемом живыми организмами (азот, фосфор, растворенный кислород), подвержено значительным колебаниям.

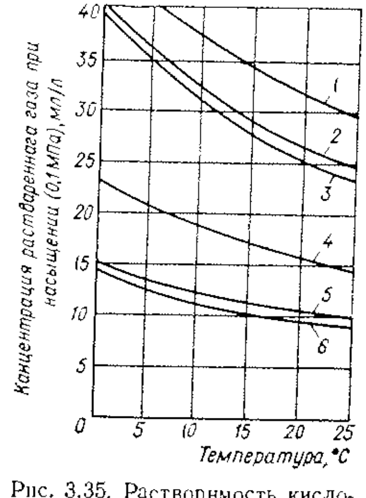


Рис. 3.35. Растворимость кислорода (1—3) и азота (4—6) в морской воде различной солености:
1, 4 — 0°/₀₀ Cl; 2, 5 — 16°/₀₀ Cl; 3, 6 — 20°/₀₀ Cl.

Растворимость атмосферных газов в морской воде зависит от ее солености и температуры (рис. 3.35). pH морской воды находится в пределах 7,5—8,4.

Характерно изменение некоторых параметров морской воды по глубине (рис. 3.36). Термальный профиль (рис. 3.36, *а*) характеризуется наличием термоклина, ниже которого температура практически постоянна и равна 0—4°С. В профиле солености воды наблюдаются флуктуации в поверхностном слое, затем происходит плавное изменение солености в глубинах, которые иногда называют галоклином, и, наконец, более медленное ее снижение в глубинных водах. Приповерхностный максимум и минимум значений pH и концентрации растворенного кислорода (рис. 3.36, *б*) объясняются растворимостью атмосферных углекислого газа и кислорода, а также фотосинтезом, протекающим в этих слоях; глубоководный максимум значений pH, очевидно, разделяет две зоны — в первой преобладающее влияние оказывают биохимические процессы, во второй — физико-химические (изменение константы диссоциации H_2CO_3 с глубиной) и геохимические (влияние дна) процессы. Характерны кислородные профили различных океанов (рис. 3.36, *в*); наибольшее количество кислорода растворено в арктических водах, которые пополняют этим компонентом и воды Атлантического океана. Содержание кислорода в приповерхностных водах обычно антибатно концентрации в них таких биогенных веществ, как фосфат и нитрат. Для не

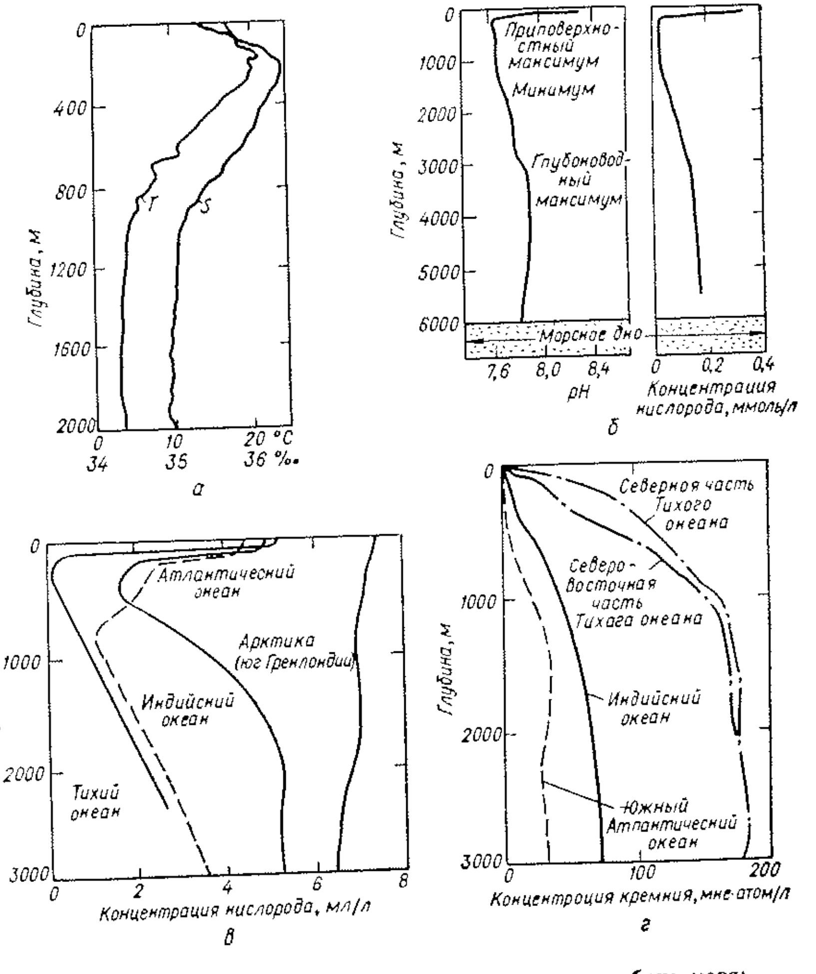


Рис. 3.36. Изменение физико-химических параметров по глубине моря:

а — профили температуры (*T*) и солености (*S*); *б* — изменение pH и концентрации растворенного кислорода с глубиной для вод северо-восточной части Тихого океана; *в* — кислородные профили для вод различных океанов; *г* — профили содержания кремния для вод различных океанов.

менее биологически важного элемента — кремния — установлены определенные концентрационные соотношения: силикат : фосфат = 20—65 и силикат : нитрат = = 1—5; концентрации кремния в океанах различны (рис. 3.36, *г*).

Органические вещества в морской воде в основном находятся в растворенном состоянии — 89%; взвешенный детрит составляет 9%, фитопланктон — 2%, зоопланктон ~ 0,2%. Небольшое количество взвешенных частиц, присутствующих в морских водах, содержит те же минералы, что и окружающие осадочные породы (иллит, каолинит, хлорит, тальк, кварц, полевой шпат и амфиболы).

3.15.2. Площадь, объем и средняя глубина океанов и морей

Наименование	Площадь, 10^6 км²	Объем, 10^6 км³	Средняя глубина, м
Все океаны с прилегающими морями	361,059	1 370,323	3 795
То же без прилегающих морей	321,130	1 322,198	4 117
Атлантический океан *	106,463	354,679	3 332
Индийский океан *	74,917	291,945	3 897
Тихий океан *	179,679	723,699	4 028
Атлантический океан **	82,441	323,613	3 926
Индийский океан **	73,443	291,030	3 963
Тихий океан **	165,246	707,555	4 282
Балтийское море	0,422	0,023	55
Берингово море	2,268	3,259	1 437
Восточно-Китайское море	1,249	0,235	188
Красное море	0,438	0,215	491
Охотское море	1,528	1,279	838
Северное море	0,575	0,054	94
Средиземное и Черное моря	2,966	4,238	1 429
Японское море	1,008	1,361	1 350

* С учетом прилегающих морей.
** Без учета прилегающих морей.

3.15.3. Состав морской воды

3.15.3.1. Средний элементарный состав морской воды

Элемент	Содержание, % по массе	Элемент	Содержание, % по массе	Элемент	Содержание, % по массе	Элемент	Содержание, % по массе
O	86,82	F	0,000 1	Al	$<1 \cdot 10^{-8}$	V	$5 \cdot 10^{-8}$
H	10,72	Si	0,000 05	Pb	$5 \cdot 10^{-7}$	Ga	$5 \cdot 10^{-8}$
Cl	1,89	Rb	0,000 02	Mn	$4 \cdot 10^{-7}$	Th	$4 \cdot 10^{-8}$
Na	1,06	Li	0,000 015	Se	$4 \cdot 10^{-7}$	Y	$3 \cdot 10^{-8}$
Mg	0,14	N	0,000 01	Ni	$3 \cdot 10^{-7}$	La	$3 \cdot 10^{-8}$
S	0,088	I	0,000 005	Sn	$3 \cdot 10^{-7}$	Ce	$3 \cdot 10^{-8}$
Ca	0,041	P	0,000 005	Cs	$2 \cdot 10^{-7}$	Bi	$<2 \cdot 10^{-8}$
K	0,038	Zn	0,000 005	U	$2 \cdot 10^{-7}$	Sc	$4 \cdot 10^{-9}$
Br	0,0065	Ba	0,000 005	Co	$1 \cdot 10^{-7}$	Ag	$4 \cdot 10^{-8}$
C	0,002	Fe	0,000 005	Mo	$1 \cdot 10^{-7}$	Hg	$3 \cdot 10^{-9}$
Sr	0,0013	Cu	0,000 002	Ti	$<1 \cdot 10^{-7}$	Au	$4 \cdot 10^{-10}$
B	0,00045	As	0,000 001 5	Ge	$<1 \cdot 10^{-7}$	Ra	$1 \cdot 10^{-14}$

3.15.3.2. Главнейшие ионы морской воды ($S = 35\,^0/_{00}$)

Ионы	Содержание		Ионы	Содержание	
	г/кг	моль/кг		г/кг	моль/кг
Na^+	10,722	0,466 2	Cl^-	19,337	0,545 3
K^+	0,382	0,009 8	Br^-	0,066	0,000 8
Mg^{2+}	1,297	0,053 3	SO_4^{2-}	2,705	0,028 2
Ca^{2+}	0,417	0,010 4	HCO_3^-	0,097	0,001 6
			CO_3^{2-}	0,006	0,000 01

3.15.3.3. Соединения, встречающиеся в морской воде (для воды с содержанием 1,9% хлора по массе)

Элемент	Концентрация, мг/л	Основные соединения и ионы
O	857 000	H_2O; O_2 (газ); кислородсодержащие анионы
H	108 000	H_2O
Cl	19 000	Cl^-
Na	10 500	Na^+
Mg	1 350	Mg^{2+}; $MgSO_4$
S	885	SO_4^{2-}
Ca	400	Ca^{2+}; $CaSO_4$
K	380	K^+
Br	65	Br^-
C	28	HCO_3^-; H_2CO_3; CO_3^{2-}; органические вещества
Sr	8	Sr^{2+}; $SrSO_4$
B	4,6	$B(OH)_3$; $B(OH)_2O^-$
Si	3	$Si(OH)_4$; $Si(OH)_3O^-$
F	1,3	F^-
Ar	0,6	Ar (газ)
N	0,5	NO_3^-; NO_2^-; NH_3; N_2 (газ); органические вещества
Li	0,2	Li^+
Rb	0,12	Rb^+
P	0,07	HPO_4^{2-}; $H_2PO_4^-$; PO_4^{3-}; H_3PO_4
I	0,06	IO_3^-; I^-
Ba	0,03	Ba^{2+}; $BaSO_4$
In	<0,02	...
Al	0,01	...
Fe	0,01	$Fe(OH)_3$ (тв.)
Mo	0,01	MoO_4^{2-}
Zn	0,01	Zn^{2+}; $ZnSO_4$
Se	0,004	SeO_4^{2-}
As	0,003	$HAsO_4^{2-}$; $H_2AsO_4^-$; H_3AsO_4; H_3AsO_3
Cu	0,003	Cu^{2+}; $CuSO_4$
Sn	0,003	...

Элемент	Концентрация, мг/л	Основные соединения и ионы
U	$3 \cdot 10^{-3}$	$UO_2(CO_3)_3^{4-}$
Mn	$2 \cdot 10^{-3}$	Mn^{2+}; $MnSO_4$
Ni	$2 \cdot 10^{-3}$	Ni^{2+}; $NiSO_4$
V	$2 \cdot 10^{-3}$	$VO_2(OH)_3^{2-}$
Ti	$1 \cdot 10^{-3}$	...
Th	$7 \cdot 10^{-4}$	...
Co	$5 \cdot 10^{-4}$	Co^{2+}; $CoSO_4$
Cs	$5 \cdot 10^{-4}$	Cs^+
Sb	$5 \cdot 10^{-4}$	...
Ce	$4 \cdot 10^{-4}$	...
Ag	$3 \cdot 10^{-4}$	$AgCl_2^-$; $AgCl_3^{2-}$
Kr	$3 \cdot 10^{-4}$	Kr (газ)
La	$3 \cdot 10^{-4}$	...
Y	$3 \cdot 10^{-4}$	...
Bi	$2 \cdot 10^{-4}$	...
Cd	$1 \cdot 10^{-4}$	Cd^{2+}; $CdSO_4$
Ne	$1 \cdot 10^{-4}$	Ne (газ)
Pb	$1 \cdot 10^{-4}$	Pb^{2+}; $PbSO_4$
W	$1 \cdot 10^{-4}$	WO_4^{2-}
Xe	$1 \cdot 10^{-4}$	Xe (газ)
Ge	$7 \cdot 10^{-5}$	$Ge(OH)_4$; $Ge(OH)_3O^-$
Cr	$5 \cdot 10^{-5}$	...
Sc	$4 \cdot 10^{-5}$	...
Ga	$3 \cdot 10^{-5}$	...
Hg	$3 \cdot 10^{-5}$	$HgCl_3^-$; $HgCl_4^{2-}$
Nb	$1 \cdot 10^{-5}$	...
Tl	$<1 \cdot 10^{-5}$	Tl^+
He	$5 \cdot 10^{-6}$	He (газ)
Au	$4 \cdot 10^{-6}$	$AuCl_4^-$
Be	$6 \cdot 10^{-7}$	$Be(OH)^+$; $Be(OH)_2$
Ra	$1 \cdot 10^{-10}$	...
Rn	$6 \cdot 10^{-16}$	Rn (газ)

3.15.3.4. Состав океанской и морской воды

Среднее содержание в сухом остатке морской воды (% по массе): NaCl — 77,7; $MgCl_2$ — 9,4; $MgSO_4$ — 6,6; $CaSO_4$ — 3,4; KCl — 1,7; $CaCO_3$ — 0,3; $MgBr_2$ — 0,3.

Наименование объекта	Содержание солей, % по массе	Химический состав, % от твердой фазы							
		Cl^-	Br^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Океаны (среднее)	3,30—3,74	55,3	0,2	7,7	0,2	30,6	1,1	1,2	3,7
Аральское море	1,07	35,6	...	31,3	0,1	22,1	0,1	4,5	5,4
Балтийское море	0,72	55,0	0,1	8,1	0,1	30,5	1,0	1,7	3,5
Белое море	2,6—3,0	55,2	0,1	7,9	0,1	30,7	0,9	1,2	3,75
Каспийское море	1,27	41,8	0,05	23,8	0,9	24,5	0,6	2,6	5,8
Средиземное море	3,73	55,1	0,2	7,9	0,2	30,6	1,1	1,2	3,65
Черное море	1,8—2,2	55,1	0,2	7,5	0,5	30,5	1,2	1,4	3,7

3.15.3.5. Относительное к величине хлорности содержание основных компонентов в морской воде

Океан, море	$\frac{Na}{‰Cl}\,100$	$\frac{Mg}{‰Cl}\,100$	$\frac{K}{‰Cl}\,100$
Антарктика	...	...	...
Атлантический океан	55,44—55,67	6,67	1,95—2,63
Балтийское море	55,36	6,69	1,82
Баренцово море	...	6,74	...
Берингово море	...	...	...
Индийский океан	...	...	...
Северный Ледовитый океан	...	...	...
Средиземное море	53,10—55,28	6,78	2,01
Тихий океан			
северная часть	55,53	6,63—6,69	2,10
западная часть	54,97—55,61	6,63—6,76	2,12
Черное море	55,73	...	...

Продолжение

Океан, море	$\frac{Ca}{‰Cl}\,100$	$\frac{SO_4}{‰Cl}\,100$	$\frac{Br}{‰Cl}\,100$	$\frac{Sr}{‰Cl}\,100$
Антарктика	2,12	...	0,35	0,047
Атлантический океан	2,12—2,13	1,393	0,32—0,38	0,042
Балтийское море	2,16	14,14	0,32—0,34	...
Баренцово море	2,08	...	...	...
Берингово море	...	...	0,34	...
Индийский океан	2,10	13,99	0,38	0,044
Северный Ледовитый океан	...	...	...	0,042
Средиземное море	2,18	13,96	0,34—0,38	...
Тихий океан				
северная часть	2,15	13,96—13,97	0,35	...
западная часть	2,06—2,13	13,99	0,33	0,040—0,042
Черное море	...	...	...	...

4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ, ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И САНИТАРНО-БИОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДЫ

4.1. ОТБОР, ХРАНЕНИЕ И КОНСЕРВИРОВАНИЕ ПРОБ

4.1.1. Общие правила отбора проб

Правила отбора проб определяются ГОСТ 4479—49 и ГОСТ 18963—73. Пробы из открытых источников эксплуатируемого водозабора отбираются непосредственно после насосов, связанных с водозабором, для строящихся водозаборов — в месте предполагаемого забора на поверхности воды и на глубине, соответствующей расположению водозабора. Отбор проб осуществляется не менее трех раз на протяжении каждого сезона (весеннее половодье, лето, зима).

В случае подземных источников пробы отбираются из водоносного горизонта будущего или существующего водозабора. Количество проб для артезианских напорных скважин составляет не менее двух (через 24 ч одна после другой). Для безнапорных подземных источников — не менее девяти (по три пробы в каждый сезон).

Различают пробы простую и смешанную. Первую получают однократным отбором всего количества воды, вторую — в результате сливания проб, взятых в одном и том же месте через определенные промежутки времени или в разных местах в одно и то же время. Для отбора и хранения проб чаще всего используют стеклянные бутыли из прозрачного бесцветного химически стойкого стекла, снабженные резиновыми или притертыми стеклянными пробками. Вместимость бутыли для основной пробы — 2 л. Предварительно бутыли тщательно моют и обезжиривают хромовой смесью (к 35 мл насыщенного водного раствора дихромата калия осторожно приливают при перемешивании 1 л концентрированной серной кислоты), ополаскивают дистиллированной водой и затем водой, подлежащей отбору.

Для отбора проб с глубины пользуются батометром. Батометр (бутылка Майера), снабженный грузом и закрытый пробкой, опускают на подвесном тросе в воду, на требуемой глубине рывком вытягивают пробку и наполнившуюся водой бутыль поднимают на поверхность. Если воду отбирают с помощью специальных пробоотборных сосудов, ее переливают в бутыль с помощью резинового шланга, опускаемого до дна бутыли. Бутыль закрывают, когда поступающая из сифонного шланга вода начинает выливаться из бутыли и в бутыли не остается пузырьков воздуха.

Отобранные пробы быстро и осторожно транспортируют под надзором работников лаборатории. Желательно, чтобы пробы доставлялись в лабораторию в день отбора. При пересылке проб используют ящики с перегородками, образующими ячейки для каждой бутыли. Промежутки между бутылями заполняют бумагой, войлоком, резиной и др. Для пересылки по почте пользуются ящиками с запирающимися крышками. Для предохранения проб от нагревания бутыли с водой помещают в теплоизолированную тару.

4.1.2. Основные указания по отбору проб из различных источников

Объект исследования	Время отбора	Количество проб	Место и условия отбора проб
Открытые водоемы			
Река, ручей	По сезонам года (весеннее половодье, лето, зима)	Три пробы в сезон	Фарватер, глубина 20—30 см
Будущий водозабор	То же	То же	Поверхность воды и глубина расположения будущего водозабора
Существующий водозабор	» »	» »	После насосов, связанных с водозабором
Водохранилища, озера, пруды	» »	» »	Различные места и различные глубины; при помощи глубинного пробоотборника. Для воды, вытекающей из водохранилищ, соответствующая глубина непосредственно перед выпускным отверстием
Подземные источники			
Грунтовые, межпластовые безнапорные подземные воды	По сезонам года	Три пробы в сезон. Для напорных артезианских скважин не менее двух проб с интервалом 24 ч	В будущем водозаборе — соответствующий водоносный горизонт. В существующем водозаборе: из родников — искусственный водоприемник или слив (при отсутствии таковых—источник); из скважин—глубинным пробоотборником или насосом; из колодцев — после откачки воды в течение 20 мин; из дренажных систем—из стока дренажных труб
Другие источники			
Дождевая вода, снег, лед	В период выпадения осадков и ледостава	По мере надобности	Улавливание дождя и падающего снега воронками. Отбор пробы из наиболее толстого слоя выпавшего снега. Отбор проб льда из различных мест исследуемого участка. Перед таянием при комнатной температуре куски льда очищаются
Сточные воды	Средняя смешанная проба (час, смена, сутки)	То же	В месте наиболее сильного течения

4.1.3. Условия определения примесей воды в зависимости от их химической природы

Для фиксации свойств воды и веществ, находящихся в ней, консервацию проб воды осуществляют в момент их отбора.

В зависимости от свойств определяемых веществ пробы либо нельзя консервировать, либо можно консервировать, либо, наконец, следует консервировать.

Вещество или свойство	Условия консервации (количество консерванта на 1 л воды) *	Условия отбора проб; сроки проведения определения после отбора
Агрессивная углекислота	Пробу консервировать нельзя	Пробы отбирают в бутыли с $CaCO_3$
Карбонаты, диоксид углерода	То же	Непосредственно после отбора пробы
Кислород	» »	Отбор производят при помощи специальной насадки; сразу же добавляют соответствующие реактивы. Анализ делают сразу же
Вкус	» »	Не позднее чем через 2 ч
Запах	» »	То же
Озон	» »	Непосредственно после отбора пробы
Хлор, диоксид хлора	» »	То же
Иодное число	» »	» »
Плотность	» »	» »
Температура	» »	» »
Взвешенные вещества	» »	Не позднее чем через 1 сут
Мутность	а) Пробу не консервируют	Определение проводят в тот же день
	б) 2—4 мл $CHCl_3$ (перед анализом пробу взбалтывают)	Не позднее чем через 1 сут при хранении в темном месте
Прозрачность	Пробу консервировать нельзя	Не позднее чем через 1 сут
Цветность	а) Обычно не консервируют б) 2 мл $CHCl_3$	Не позднее чем через 1 сут
Гумусовые вещества	Пробу консервировать нельзя	Не позднее чем через 3 сут
Кислотность, pH	То же	Не позднее чем через 1 сут
Щелочность, удельная электропроводность	» »	То же при хранении пробы в доверху заполненной бутыли
Жесткость	» »	Непосредственно после отбора пробы
Кальций	» »	То же
Магний	» »	» »
Калий **	» »	Время проведения анализа не лимитируется
Натрий **	» »	То же
Общее содержание примесей	» »	Не позднее чем через 3 сут; хранят при 3—4° С

Продолжение

Вещество или свойство	Условия консервации (количество консерванта на 1 л воды) *	Условия отбора проб; сроки проведения определения после отбора
Растворенные вещества	Пробу консервировать нельзя	Не позднее чем через 1 сут
Алюминий	а) Пробу не консервируют б) 5 мл HCl	Пробы отбирают в бутыли, промытые кислотой; анализ производят не позднее чем через 2 ч
Железо ***		
общее	25 мл HNO_3	Непосредственно после отбора пробы
различные формы	25 мл раствора ацетата натрия (68 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ в в 500 мл H_2O) и 25 мл раствора уксусной кислоты (166,7 мл CH_3COOH в пересчете на 100%-ную в 500 мл H_2O)	То же
Кадмий ***	5 мл конц HNO_3	Время проведения анализа не лимитируется
Марганец ***	а) Пробу не консервируют б) 5 мл HNO_3	Непосредственно после отбора пробы
Медь ***	а) 5 мл конц. HNO_3 б) 5—10 мл HCl (1 : 1)	Время проведения пробы не лимитируется То же
Мышьяк	5 мл конц. HNO_3	Не позднее чем через 2 ч после отбора пробы
Никель	а) Пробу не консервируют б) 5 мл конц. HNO_3 (только в отсутствие цианидов)	Время проведения анализа не лимитируется То же
Свинец	а) 3 мл конц. HNO_3 б) 2 мл CH_3COOH в пересчете на 100%-ную	» » » »
Серебро ***	5 мл конц. HNO_3	» »
Хром ***	5 мл конц. HNO_3	» »
Цинк	1 мл конц. H_2SO_4 (только в отсутствие цианидов)	» »
Аммиак и ионы аммония	а) Пробу не консервируют б) Пробу хранят при 3—4° С в) 1 мл H_2SO_4 г) 2—4 мл $CHCl_3$	Непосредственно после отбора пробы То же » » » »
Нитраты	а) Пробу не консервируют б) 1 мл конц. H_2SO_4 в) Пробу хранят при 3—4° С	В день отбора пробы » » » » » » » »

Продолжение

Вещество или свойство	Условия консервации (количество консерванта на 1 л воды) *	Условия отбора проб; сроки проведения определения после отбора
Нитриты	а) Пробу не консервируют	Непосредственно после отбора пробы
	б) 1 мл конц. H_2SO_4	То же
	в) Охлаждение пробы до 3—4° С	» »
Азот общий	а) 1 мл конц. H_2SO_4	Определение не позднее чем через 1 сут
	б) 2—4 мл $CHCl_3$	То же
Бораты **	Пробу не консервируют	Непосредственно после отбора пробы
Роданиды	» » »	Не позднее чем через 1 сут
Сероводород	См. «Сульфиды»	См. «Сульфиды»
Силикаты	1 мл H_2SO_4 (1 : 3) (при высокой концентрации SiO_2)	Пробы отбирают в полиэтиленовые бутыли
Сульфаты	а) Пробу не консервируют	Время проведения анализа не лимитируется
	б) Хранение при 3—4° С	То же
	в) 2—4 мл $CHCl_3$	» »
Сульфиды	а) 10 мл 10%-ного раствора ацетата кадмия или цинка	Пробы собирают в отдельные бутыли, содержащие реактивы
	б) Пробу не консервируют (сточные, неочищенные сульфидные воды)	То же
Сульфиты растворенные	Пробу не консервируют	Как можно быстрее после отбора пробы
Фосфаты	а) » » »	То же
	б) 2—4 мл $CHCl_3$	В течение суток
Фториды	Пробу не консервируют	Время проведения анализа не лимитируется
Хлориды	» » »	То же
Цианиды	а) » » »	Непосредственно после отбора проб
	Пробу подщелачивают до pH11 и хранят при 3—4°С	Не позднее чем через 1 сут
Крахмал и сахар	Пробу не консервируют	Не позднее чем через 1 сут
Лигнинсульфоновые кислоты, танины	» » »	Не позднее чем через 3 сут
Синтетические моющие вещества	2—4 мл $CHCl_3$	Время проведения анализа не лимитируется
Углеводороды ароматические	Пробу не консервируют	Не позднее чем через 1 сут при хранении в холодном месте
Фенолы	а) То же (при содержании фенола выше 100 мг/л)	Время проведения анализа не лимитируется

Продолжение

Вещество или свойство	Условия консервации (количество консерванта на 1 л воды) *	Условия отбора проб; сроки проведения определений после отбора
	б) 4 г NaOH (при содержании фенола менее 100 мг/л)	Время проведения анализа не лимитируется
	в) Не консервируют (при содержании фенола менее 0,05 мг/л)	Непосредственно после отбора пробы
Формальдегид	Пробу не консервируют	То же
Экстрагируемые вещества, жиры, масла, смола	а) » » »	Как можно раньше после отбора
	б) В случае определения минеральных масел и жиров 5 мл H_2SO_4 (1 : 1)	» » » » »
БПК	Пробу не консервируют	Не позднее чем через 1 сут при хранении при 3—4° С
Окисляемость	а) Хранение при 3—4° С	Не позднее чем через 1 сут
	б) 2 мл H_2SO_4 (1 : 2) на 100 мл пробы (по Кубелю)	Не позднее чем через 1 сут
	в) 1 мл конц. H_2SO_4 (окисление дихроматом)	Не позднее чем через 1 сут
Органический углерод	а) Пробу не консервируют	В день отбора пробы
	б) 1 мл конц. H_2SO_4	» » » »

* Консервация не обеспечивает постоянного состава пробы на неограниченное время.

** При выборе тары следует учитывать возможность выщелачивания вещества из материала тары.

*** Возможна адсорбция содержащихся в воде веществ стенками сосуда.

4.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДЫ

4.2.1. Температура

Определение температуры воды проводят в отбираемой пробе или непосредственно в водоеме. Для измерения применяют термометр Цельсия с ценой деления 0,1—0,5°. Бутыль (вместимостью не менее 1 л) перед отбором пробы выдерживают в исследуемой воде для выравнивания температур.

Температуру отсчитывают после установления столбика ртути на определенном делении. Не дожидаются установления столбика только при измерении температур в пробах, температура которых значительно отличается от температуры окружающей среды. Температуру воды приводят в градусах Цельсия с округлением до 0,1 или 0,5° (в зависимости от типа используемого термометра). Знак ставят только при измерении минусовых температур.

4.2.2. Прозрачность, мутность, взвешенные вещества

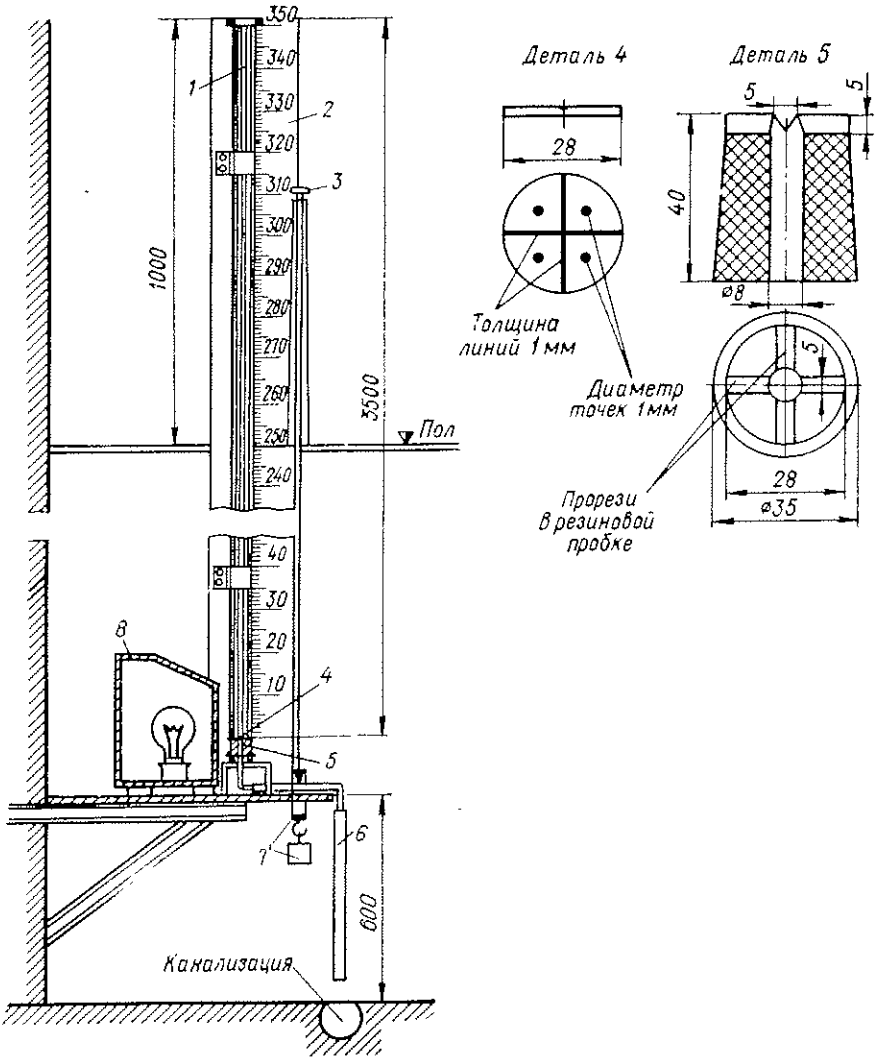


Рис. 4.1. Прибор для определения прозрачности «по кресту»:

1 — стеклянный цилиндр; *2* — шкала с делениями; *3* — тяга зажима; *4* — белый фарфоровый диск с черными линиями и точками; *5* — резиновая пробка с прорезями; *6* — резиновый шланг для слива; *7* — зажим с грузом; *8* — электрическая лампа в кожухе.

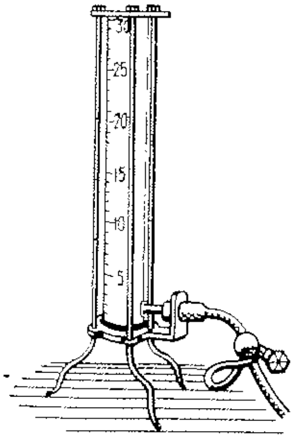


Рис. 4.2. Прибор Снеллена для определения прозрачности по шрифту.

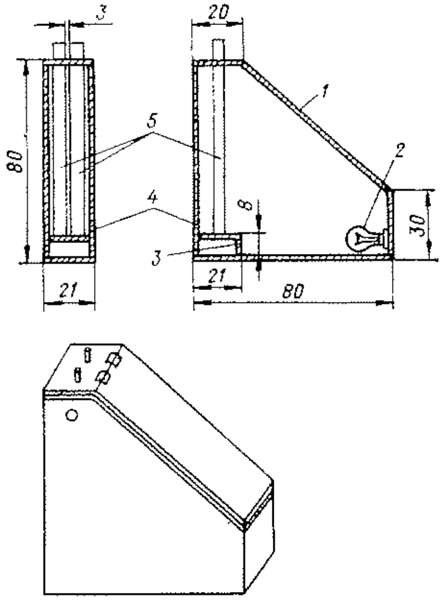


Рис. 4.3. Мутномер для определения малых концентраций взвешенных веществ:

1 — деревянный корпус; 2 — электрическая лампа, 300 Вт; 3 — синее стекло; 4 — подставка для цилиндров; 5 — цилиндры стеклянные (l — 800 мм, d — 30 мм).

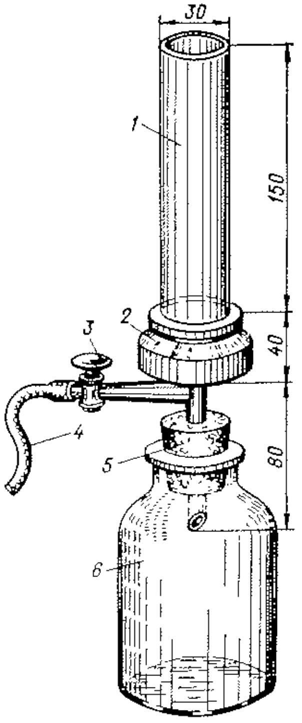


Рис. 4.4. Аппарат Олихова для определения содержания взвешенных веществ:

1 — цилиндр стеклянный; 2 — накидная гайка с резьбой; 3 — кран; 4 — вакуумный шланг; 5 — резиновая пробка с отверстием; 6 — толстостенная склянка.

4.2.2.1. Методы определения прозрачности, мутности и взвешенных веществ

Определение прозрачности (светопропускания) воды основано на измерении высоты водяного столба, сквозь который просматривается черный крест на белом фоне или специальный шрифт.

Выбор метода определения взвешенных частиц зависит от концентрации их в воде. При содержании взвешенных частиц до 100 мг/л применяют фотометрический метод, основанный на определении коэффициента светопропускания или светорассеяния образца воды, а также гравиметрический с мембранными фильтрами; при содержании взвешенных частиц более 100 мг/л — гравиметрический с бумажными фильтрами. Если вода содержит менее 3 мг/л взвешенных частиц, определяют ее мутность сравнением с эталоном.

Показатель	Метод определения	Реактивы, материалы	Посуда, приборы	Методика	Расчет
Прозрачность	«По кресту»	—	Стеклянная, градуированная через сантиметр труба диаметром 3 см, длиной 350 см. На дне трубы на пробке находится белый фарфоровый диск с крестом из черных линий толщиной 1 мм с черными точками диаметром 1 мм в каждой четверти диска (рис. 4.1). Определение ведется при освещении лампой 300 Вт, установленной у дна трубы. Слив проб производят через отверстие в пробке	Трубу заполняют водой до уровня, при котором крест становится невидимым, затем воду сливают до появления в поле зрения точек. Глаз наблюдателя находится на высоте 5 см над верхним концом трубы	Прозрачность воды характеризуется толщиной ее слоя в сантиметрах в момент появления точек
	По шрифту	—	Прибор Снеллена — градуированный через сантиметр стеклянный цилиндр высотой 30 см, диаметром 2,5—3 см (рис. 4.2)	После взбалтывания пробы цилиндр устанавливают на расстоянии 40 мм над шрифтом с высотой букв 3,5 мм.	Прозрачность воды соответствует высоте ее столба в сантиметрах

				Воду спускают или добавляют до появления в поле зрения шрифта. Определения проводят в хорошо освещенном помещении, но не на прямом солнечном свете	
Мутность	Визуальное определение	Соответствующая ГОСТ 3351—46 концентрированная суспензия трепела (мелкорастертого в агатовой ступке, предварительно прокаленного, промытого дистиллированной водой, высушенного и снова прокаленного) или отмученного каолина (фракция, оседающая в интервале 24—72 ч). В зависимости от определяемой мутности пользуются суспензиями, содержащими 1,0 и 0,1 мг SiO_2 или каолина в 1 л	Мутномер (рис. 4.3) или мерные цилиндры с внутренним диаметром 2,5 см, высотой 50 см, шкалой с ценой деления 1 см. Дно цилиндра из оптически чистого материала—стекла	Одинаковые объемы пробы и стандартной суспензии наливают в цилиндры и сравнивают мутность. Суспензию прибавляют до одинаковой мутности растворов в обоих цилиндрах при просматривании их сверху вниз. После этого доводят высоту столба жидкости в обоих цилиндрах до 40 см. В случае необходимости выравнивают мутности добавлением стандартной суспензии в менее мутную жидкость. Если определению мешает окраска воды, стандартную суспензию прибавляют не к дистиллированной воде, а к центрифугированной пробе	$$X = \frac{CV_2 \cdot 1000}{V_1},$$ где X — мутность воды, мг/л; C — концентрация стандартной суспензии, мг/мл; V_2 — объем пробы, мл; V_1 — объем стандартной суспензии, мл
	Фотометрическое определение	—	Фотометр; кюветы	Измеряют оптическую плотность в проходящем свете с красным светофильтром.	Мутность оценивают по калибровочному графику оптическая плотность — содержание взвешенных веществ, мг/л

Продолжение

Показатель	Метод определения	Реактивы, материалы	Посуда, приборы	Методика	Расчет
				Калибровочную шкалу получают, определяя оптическую плотность стандартной суспензии, содержащей различные концентрации SiO_2 или каолина	
	Нефелометрическое определение	—	Нефелометр или тиндалеметр	Измеряют интенсивность светорассеяния. Ход определения зависит от типа прибора	Мутность определяют по калибровочному графику интенсивность светорассеяния — содержание взвешенных веществ, мг/л
Взвешенные вещества	Фотометрическое определение	—	Фотоколориметр	Сравнивают коэффициенты светопропускания образца исследуемой воды и пробы воды, из которой предварительно удалены взвешенные вещества. При содержании взвешенных веществ до 10 мг/л длина кюветы 50 мм, при большем содержании длина кюветы уменьшается. Калибровочный график получают, определяя коэффициент светопропускания суспензий глины, отобранной возле водоисточника и содержащих 1, 2, 5, 10, 20, 40, 60 мг/л взвеси	Расчет проводят по калибровочному графику коэффициент светопропускания — содержание взвешенных веществ, мг/л

Гравиметрическое определение с мембранными фильтрами	Мембранные фильтры (предварительные или № 4)	Фильтровальный аппарат Зейца (или Олихова — рис. 4.4). Сушильный шкаф (105 °C)	Пробу объемом от 100 до 500 мл (в зависимости от количества взвеси) фильтруют через предварительно взвешенный фильтр. Фильтр с осадком подсушивают на воздухе, а затем — в сушильном шкафу при 40—50° С до постоянной массы и взвешивают	$X = \frac{(m_2 - m_1)\,1000}{V}$, где X — общее содержание взвешенных частиц, мг/л; m_2 — масса фильтра с осадком, мг; m_1 — масса фильтра до работы, мг; V — объем пробы, мл. Результаты округляют до 1 мг; при значениях X выше 1000 мг/л — до 10 мг
с бумажными фильтрами	Плотные бумажные фильтры (синяя лента)	Цилиндры мерные на 2 л; колбы мерные вместимостью 100, 250, 500 мл; воронки химические; бюксы. Сушильный шкаф	Пробу после взбалтывания фильтруют через бумажные фильтры. Взвесь, осевшую на фильтре, промывают холодной водой. Фильтр с осадком переносят во взвешенный бюкс, высушивают до постоянной массы при 105 °C и взвешивают. Объем пробы колеблется от 1,5—2 до 0,1 л при изменении содержания взвешенных веществ от ~10 до 500 мг/л	$X = \frac{(m_2 - m_1)\,1000}{V}$, где m_2 — масса бюкса с фильтром и осадком после высушивания, мг; m_1 — масса бюкса с высушенным бумажным фильтром, мг; остальные обозначения и порядок округления результатов см. выше

4.2.2.2. Перевод прозрачности воды «по кресту» на ее мутность

Прозрачность, см	Мутность, мг/л	Прозрачность, см	Мутность, мг/л	Прозрачность, см	Мутность, мг/л	Прозрачность, см	Мутность, мг/л
3,5	270	29	31,5	65	14,2	116	7,9
4,0	235	30	30,5	66	14,0	118	7,75
4,5	205	31	29,5	67	13,8	120	7,65
5,0	185	32	28,6	68	13,6	122	7,55
5,5	170	33	27,7	69	13,4	124	7,45
6,0	155	34	26,9	70	13,2	126	7,35
6,5	142	35	26,1	71	13,0	128	7,25
7,0	130	36	25,4	72	12,8	130	7,15
7,5	122	37	24,8	73	12,6	132	7,05
8,0	114	38	24,2	74	12,4	134	6,9
8,5	108	39	23,6	75	12,2	136	6,8
9,0	102	40	23,0	76	12,05	138	6,7
9,5	97	41	22,4	77	11,9	140	6,6
10,0	92	42	21,8	78	11,75	145	6,3
10,5	87	43	21,2	79	11,6	150	6,1
11,0	83	44	20,7	80	11,45	155	5,9
11,5	79	45	20,2	81	11,3	160	5,75
12,0	76	46	19,7	82	11,05	165	5,6
12,5	73	47	19,3	83	11,0	170	5,45
13,0	70	48	18,9	84	10,85	175	5,3
13,5	67,5	49	18,5	85	10,7	180	5,15
14,0	65,0	50	18,4	86	10,35	185	5,0
14,5	63,0	51	17,9	89	10,3	190	4,85
15,0	61,0	52	17,6	90	10,1	195	4,75
16	56,4	53	17,3	92	9,9	200	4,6
17	53,1	54	17,0	94	9,7	210	4,4
18	50,4	55	16,7	96	9,5	220	4,2
19	48,0	56	16,4	98	9,3	230	4,0
20	45,5	57	16,1	100	9,1	240	3,85
21	43,3	58	15,8	102	8,9	250	3,7
22	41,4	59	15,5	104	8,7	260	3,55
23	39,6	60	15,2	106	8,5	270	3,45
24	38,0	61	15,0	108	8,3	280	3,5
25	36,5	62	14,8	110	8,2	290	3,2
26	35,1	63	14,6	112	8,1	300	3,1
27	33,8	64	14,4	114	8,0	310	3,0
28	32,6						

4.2.3. Запах и вкус

4.2.3.1. Определение запахов и привкусов воды

Характер и интенсивность запаха воды определяют органолептически.

По характеру запахи делятся на две группы:

запахи естественного происхождения, причиной которых являются живущие и отмершие в воде организмы, загнивающие растительные остатки и др.;

запахи искусственного происхождения, обусловленные некоторыми примесями промышленных сточных вод.

Для определения запаха исследуемой водой заполняют на 2/3 объема широкогорлую колбу вместимостью 300 мл, накрывают часовым стеклом, встряхивают вращательными движениями, затем снимают часовое стекло и втягивают носом воздух из колбы. Опыт проводят при 20 и 60° С. Оценка результатов при определении запахов первой группы производится по п. 4.2.3.2.

Запахи второй группы называют по веществам со сходным запахом: фенольный, хлорфенольный, камфарный, бензинный, хлорный и др.

Интенсивность запахов обеих групп характеризуют по пятибальной системе (от 0 до 5) (п. 4.2.3.4).

При наличии в воде сероводорода или хлора первый удаляют добавлением нескольких капель 10%-ного раствора ацетата кадмия, второй — добавлением нескольких капель 10%-ного раствора тиосульфата натрия.

При более точном определении интенсивности запаха в колбы вместимостью 500 мл с притертыми пробками помещают 200, 135, 65, 50, 40, 33, 25, 20 мл пробы и доводят объем не имеющей запаха разбавляющей водой до 200 мл. Темпера ура пробы должна быть 20° С. После интенсивного взбалтывания закрытых проб в них устанавливают наличие ощутимого запаха. Этот запах и концентрацию считают пороговыми.

При определении запаха сильнопахнущих сточных вод интенсивность запаха устанавливают приблизительно, разбавляя пробы в отношениях 1 : 10, 1 : 100 я т. д. Во второй серии ее значение уточняют. В случае сточных вод опыт проводят при 20 и 60° С.

Пороговую интенсивность определяют по п. 4.2.3.3 или по формуле

$$P = \frac{200}{a},$$

где P — пороговая интенсивность; a — объем пробы, взятый для приготовления смеси, в которой был обнаружен ощутимый запах, мл. Результаты округляют в сторону более высокого значения интенсивности запаха.

Определение вкуса и привкуса проводится также органолептически. Различают четыре вкуса: соленый, горький, сладкий, кислый. Остальные вкусовые ощущения называются привкусами.

Интенсивность вкуса и привкуса, как и запаха, устанавливается по пятибалльной системе.

Качественную характеристику привкусов выражают описательно: хлорный, рыбный и т. д.

При определении вкуса и привкуса питьевой воды 15—20 мл ее держат несколько секунд во рту.

4.2.3.2. Классификация запахов первой группы

Обозначение запаха	Характер запаха	Примерный род запаха
А	Ароматический	Огуречный, цветочный
Б	Болотный	Илистый, тинистый
Г	Гнилостный	Фекальный, сточный
Д	Древесный	Запах мокрой щепы, древесной коры
З	Землистый	Прелый, запах свежевспаханной земли, глинистый
П	Плесневый	Затхлый, застойный
Р	Рыбный	Запах рыбьего жира, рыбы
С	Сероводородный	Запах тухлых яиц
Т	Травянистый	Запах скошенной травы, сена
Н	Неопределенный	Запахи естественного происхождения, не подходящие под предыдущие определения

4.2.3.3. Разбавление проб для определения пороговой интенсивности запаха

Объем анализируемой воды, мл	Объем дистиллированной воды для разбавления, мл	Интенсивность запаха, P	Объем анализируемой воды, мл	Объем дистиллированной воды для разбавления, мл	Интенсивность запаха, P
200	—	1	13,5	186,5	15
135	65	1,5	10	190	20
100	100	2	6,5	193,5	30
65	135	3	4	196	50
50	150	4	3,3	196,7	60
33	167	6	2	198	100
25	175	8	1,35	198,65	150
20	180	10	1	199	200

4.2.4. Цветность

4.2.4.1. Определение цветности воды

Цветность воды, выражаемую в градусах бихромат-кобальтовой шкалы, опре

Метод	Реактивы и материалы	Посуда, приборы
Визуальный	Эталонная бихромат-кобальтовая шкала, полученная смешением растворов № 1 и № 2 (раствор № 1 содержит 0,0875 г $K_2Cr_2O_7$, 2 г $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ и 1 мл H_2SO_4 пл. 1,84, растворенных в 1 воды; раствор № 2 — 1 мл H_2SO_4 пл. 1.84 в 1 л воды):	Колориметрические цилиндры Генера (Несслера) вместимостью 100 мл из бесцветного стекла с плоским дном (рис. 4.5)
Фотоколориметрический	То же	Фотоколориметр, прокалиброванный по набору стандартных растворов; светофильтр — темно-фиолетовый (№ 1 — для ФЭКН-57, № 2 — для ФЭКН-56); кюветы с толщиной слоя 50 мм

Количество, мл: раствор № 1	раствор № 2	Градусы цветности
0	100	0
1	99	5
2	98	10
3	97	15
4	96	20
5	95	25
6	94	30
8	92	40
10	90	50
12	88	60
14	86	70
16	84	80

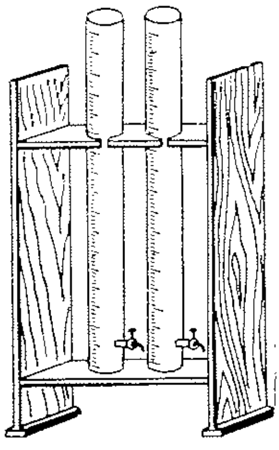


Рис. 4.5. Цилиндры Генера для определения цветности.

4.2.3.4. Определение интенсивности запаха воды

Интенсивность запаха, баллов	Характеристика	Описательные определения
0	Запаха нет	Отсутствие ощутимого запаха
1	Очень слабый	Запах, не замечаемый потребителем, но обнаруживаемый опытным исследователем
2	Слабый	Запах, не привлекающий внимания потребителя, но обнаруживаемый им, если указать на него
3	Заметный	Запах, легко обнаруживаемый и могущий дать повод относиться к воде с неодобрением
4	Отчетливый	Запах, обращающий на себя внимание и делающий воду не приятной для питья
5	Очень сильный	Запах сильный настолько, что делает воду не пригодной для питья

деляют колориметрически.

Методика	Расчет
Мутные пробы фильтруют через пластинку № 4. При прозрачности ниже 20 см по Снеллену воду центрифугируют. При цветности выше 80 град определение проводят после разбавления пробы дистиллированной водой и учитывают разбавление при расчете. В один из цилиндров наливают исследуемую воду до верхней метки; в другой — стандартный раствор с известной цветностью. Ставят цилиндры на белую пластинку и отливают стандартный раствор до момента, когда цвета в обоих цилиндрах сравняются (при рассматривании сверху). Точность метода зависит от цветности исходной воды: Цветность, град 1—50 51—100 101—250 251—500 Точность, град 2 5 10 20	$Ц = \frac{Ц_{эт} \cdot a}{100}$, где $Ц$ — цветность исходной воды, град; $Ц_{эт}$ — цветность эталона, град; a — высота столба стандартного раствора, см
Измеряют оптическую плотность пробы. Калибровочный график получают, определяя оптическую плотность набора эталонных растворов	Соответствующие значения цветности в градусах бихромат-кобальтовой шкалы устанавливают по калибровочному графику

4.2.5. Электропроводность

4.2.5.1. Определение электропроводности воды

Удельная электропроводность питьевых и поверхностных вод может быть приближенной характеристикой концентрации неорганических электролитов, сточных вод — концентраций органических и неорганических элек-

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Стандартный раствор (свежеприготовленный 0,01 н. раствор хлорида калия); дистиллированная вода для приготовления стандартного раствора, обладающая очень малой электропроводностью и не содержащая CO_2	Колбы конические на 250 мл. Прибор для измерения электрического сопротивления в пределах от 50 до 100 000 Ом; платиновые электроды, покрытые платиновой чернью *; электроды с блестящей поверхностью (для измерения электропроводности проб загрязненных сточных вод); термостат или водяная баня

* Калибровку сосуда с электродами осуществляют, измеряя сопротивление стандартного

4.2.5.2. Поправки f на температуру при измерении электропроводности

Температура, °C	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
2	1,706	1,700	1,694	1,687	1,681	1,674	1,668	1,661	1,655	1,648
3	1,642	1,636	1,630	1,624	1,618	1,612	1,606	1,600	1,594	1,598
4	1,582	1,576	1,570	1,565	1,559	1,554	1,548	1,543	1,538	1,532
5	1,527	1,521	1,516	1,511	1,505	1,500	1,495	1,490	1,485	1,480
6	1,475	1,470	1,465	1,460	1,455	1,450	1,445	1,441	1,436	1,433
7	1,427	1,422	1,417	1,413	1,408	1,403	1,399	1,395	1,390	1,385
8	1,381	1,377	1,372	1,368	1,364	1,360	1,355	1,351	1,347	1,343
9	1,339	1,335	1,330	1,326	1,322	1,318	1,314	1,310	1,307	1,303
10	1,299	1,295	1,291	1,287	1,284	1,280	1,276	1,272	1,269	1,265
11	1,261	1,257	1,254	1,250	1,247	1,243	1,239	1,236	1,232	1,229
12	1,225	1,222	1,219	1,216	1,212	1,209	1,205	1,202	1,199	1,195
13	1,192	1,189	1,186	1,183	1,179	1,176	1,173	1,169	1,166	1,163
14	1,160	1,157	1,154	1,151	1,148	1,145	1,148	1,139	1,136	1,133
15	1,130	1,127	1,124	1,121	1,118	1,115	1,112	1,109	1,106	1,104
16	1,101	1,098	1,095	1,093	1,090	1,088	1,085	1,082	1,080	1,077
17	1,074	1,071	1,068	1,066	1,063	1,061	1,058	1,055	1,053	1,050
18	1,048	1,045	1,043	1,040	1,038	1,036	1,033	1,031	1,028	1,026
19	1,024	1,021	1,019	1,016	1,014	1,012	1,009	1,007	1,004	1,002
20	1,000	0,998	0,996	0,993	0,991	0,989	0,987	0,985	0,982	0,980
21	0,978	0,976	0,974	0,971	0,969	0,967	0,965	0,963	0,960	0,958
22	0,956	0,954	0,952	0,950	0,948	0,946	0,944	0,942	0,940	0,938
23	0,936	0,934	0,932	0,930	0,928	0,926	0,924	0,922	0,920	0,918
24	0,916	0,914	0,912	0,910	0,908	0,906	0,904	0,902	0,900	0,899
25	0,897	0,895	0,893	0,892	0,890	0,888	0,886	0,885	0,883	0,881
26	0,879	0,877	0,876	0,874	0,872	0,870	0,868	0,867	0,865	0,863
27	0,861	0,859	0,858	0,856	0,854	0,852	0,850	0,849	0,847	0,846
28	0,844	0,842	0,841	0,839	0,837	0,835	0,833	0,832	0,830	0,829
29	0,827	0,825	0,824	0,822	0,820	0,818	0,816	0,815	0,813	0,812
30	0,810	0,808	0,807	0,805	0,803	0,801	0,799	0,798	0,796	0,795
31	0,793	0,791	0,790	0,788	0,786	0,784	0,782	0,781	0,779	0,778

тролитов. Определение электропроводности основано на измерении электрического сопротивления раствора.

Методика	Расчет
Пробу воды наливают в два сосуда и в термостате или на водяной бане выдерживают до установления температуры 20° С. Электроды многократно погружают в первый сосуд. Вымытые электроды переносят во второй сосуд и проводят замер	$\chi = \frac{kf \cdot 10^6}{R}$, где χ — удельная электропроводность при 20° С, $мкОм^{-1} \cdot см^{-1}$; k — константа электрода; f — поправка на температуру (см. п. 4.2.5.2); R — измеренное сопротивление, Ом

растворв, температура которого перед измерением равна точно 20° С.

4.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ВОДЫ

4.3.1. Определение pH воды

pH воды определяют с помощью индикаторов или электрометрически.

По первому методу испытуемую пробу сравнивают со шкалой эталонов (п. 4.3.1.1).

Для приготовления постоянной шкалы нитрофенольных индикаторов в пробирки наливают указанные в п. 4.3.1.2 количества индикатора, 0,1 н. раствор карбоната натрия до общего объема 7 мл и запаивают. Раствор β-динитрофенола для приготовления шкалы разбавляется в 100 раз, остальные основные растворы — в 10 раз.

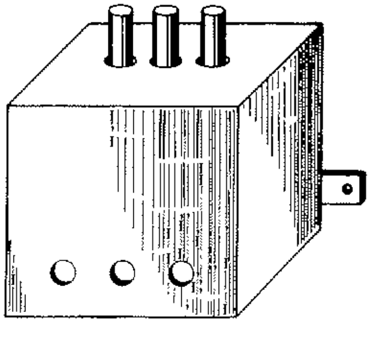


Рис. 4.6. Компаратор.

Для определения pH наливают в пробирку 6 (3) мл исследуемой воды и прибавляют 1 (0,5) мл неразбавленного индикаторного раствора. Через 1—2 мин сравнивают полученную окраску с окраской эталонов. Сравнение проводят в компараторе (рис. 4.6). pH исследуемого раствора определяют непосредственно по надписи на этикетке той пробирки шкалы, окраска раствора в которой совпадает с окраской исследуемой воды.

При электрометрическом определении pH пользуются лабораторным pH-метром (потенциометром) со стеклянным электродом измерения и каломельным или хлорсеребряным электродом сравнения. При определении pH одновременно замеряют температуру для внесения поправок при значительном отклонении ее от 20° С. Измеряемую величину потенциала получают в милливольтах или непосредственно в единицах pH, если предварительно была произведена калибровка электродов с помощью буферных растворов

с известным значением pH. Полученные результаты округляют до 0,05—0,1 единицы pH в зависимости от типа применяемого прибора.

Расчет концентрации водородных и гидроксильных ионов $[H^+]$, мг · экв/л, и $[OH^-]$, мг · экв/л, проводят по формулам:

$$[H^+] = 10^{3-pH};$$

$$[OH^-] = 10^{3-pK_W+pH},$$

где pK_W — ионное произведение воды, равное 14,00 при 22° С.

4.3.1.1. Основные индикаторы, используемые для определения pH воды

Индикатор	Химическое название	pH перехода окраски при 18° С	Границы pH	Концентрация основного раствора индикатора
β-Динитрофенол	1-Окси-2,6-динитробензол	3,69	2,2—4,0	0,1 г на 300 мл H_2O
α-Динитрофенол	1-Окси-2,4-динитробензол	4,06	2,8—4,5	0,1 г на 200 мл H_2O
γ-Динитрофенол	1-Окси-2,5-динитробензол	5,15	4,0—5,5	0,1 г на 200 мл H_2O
п-Нитрофенол	*п*-Нитрофенол	7,18	5,2—7,0	0,1 г на 100 мл H_2O
м-Нитрофенол	*м*-Нитрофенол	8,33	6,7—8,4	0,3 г на 100 мл H_2O

4.3.1.2. Нитрофенольная шкала индикаторов для определения pH

Номер пробирки	β-Динитрофенол		α-Динитрофенол		γ-Динитрофенол		*п*-Нитрофенол		*м*-Нитрофенол	
	Количество индикатора, мл	pH	Количество индикатора, мл	pH	Количество индикатора, мл	pH	Количество индикатора, мл	pH	Количество индикатора, мл	pH
1	2,44	3,2	6,7	4,4	6,5	5,4	4,05	7,0	5,2	8,4
2	1,67	3,0	5,7	4,2	5,5	5,2	3,00	6,8	4,2	8,2
3	1,15	2,8	4,6	4,0	4,5	5,0	2,00	6,6	3,0	8,0
4	0,77	2,6	3,4	3,8	3,4	4,8	1,40	6,4	2,3	7,8
5	0,49	2,4	2,5	3,6	2,4	4,6	0,94	6,2	1,5	7,6
6	—	—	1,74	3,4	1,65	4,4	0,63	6,0	1,0	7,4
7	—	—	1,20	3,2	1,1	4,2	0,40	5,8	0,66	7,2
8	—	—	0,78	3,0	0,78	4,0	0,25	5,6	0,43	7,0
9	—	—	0,51	2,8	—	—	0,16	5,4	0,27	6,8

4.3.2. Определение кислотности, свободной и агрессивной углекислоты

Кислотность природных вод с pH более 4,5 обусловливается наличием свободной углекислоты, гуминовых и других слабых органических кислот, с pH менее 4,5 — сильными кислотами и солями сильных кислот и слабых оснований.

Различают общую кислотность, свободную кислотность, кислотность, зависящую от слабых нелетучих кислот, свободную углекислоту, агрессивную углекислоту.

4.3.2.1. Определение кислотности воды

Кислотность	Реактивы, материалы	Посуда, приборы	Методика	Расчет	Примечания
Общая	0,1 н. раствор гидроксида натрия; 0,1%-ный раствор фенолфталеина, нейтрализованный NaOH до бледно-розовой окраски	Пипетки на 100 мл; колбы конические на 250 мл; бюретка на 25 мл без краника	100 мл пробы титруют 0,1 н. NaOH в присутствии 5—10 капель раствора фенолфталеина до появления слабо-розовой окраски раствора	$K_{об} = Ka$, где $K_{об}$ — общая кислотность, мг · экв/л; K — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора NaOH к точно 0,1 н.; a — расход 0,1 н. раствора NaOH на титрование, мл	При определении разных видов кислотности, свободной и агрессивной углекислоты в случае присутствия активного хлора к воде добавляют эквивалентное содержанию хлора количество тиосульфата. Щелочность проб при определении свободной углекислоты не должна превышать 3—4 мг · экв/л
Свободная	0,1 н. раствор гидроксида натрия; 0,1%-ный раствор метилового оранжевого; 50%-ный раствор сегнетовой соли	То же; pH-метр	100 мл исследуемой воды титруют 0,1 н. раствором NaOH в присутствии трех капель метилового оранжевого до перехода красной окраски раствора в золотисто-розовую. Если при прибавлении к пробе индикатора раствор становится желтым, свободная кислотность равна нулю	$K_{св} = Kb$, где $K_{св}$ — свободная кислотность, мг · экв/л; K расшифровано выше; b — расход 0,1 н. раствора NaOH на титрование, мл	При наличии в воде слабых оснований, сопровождающемся перерасходом NaOH и нечетким переходом окраски индикатора, к пробе добавляют 0,8—1,2 мл раствора тартрата калия—натрия (сегнетовой соли). Мутность и окраска воды мешают титрованию. Мутные и окрашенные воды титруют без добавления индикатора, определяя конец титрования (pH 4,5) по pH-метру

Продолжение

Кислотность	Реактивы, материалы	Посуда, приборы	Методика	Расчет	Примечания
Зависящая от слабых нелетучих кислот (гуминовых и др.)	0,1 н. раствор гидроксида натрия; 0,1%-ный раствор фенолфталеина	Пипетки на 100 мл; колбы конические на 250 мл; бюретка на 25 мл без краника. Электроплитка	100 мл исследуемой воды, нейтральной по метиловому оранжевому, кипятят 2 мин, быстро охлаждают и титруют раствором NaOH в присутствии 5—10 капель фенолфталеина до появления устойчивой розовой окраски	$K_{сл} = Kc$, где $K_{сл}$ — кислотность, обусловленная слабыми кислотами, мг·экв/л; K расшифровано выше; c — расход 0,1 н. раствора NaOH на титрование, мл	Концентрация слабых нелетучих кислот в воде определяется расходом сильного основания на титрование пробы после удаления из нее свободной углекислоты кипячением
Свободная углекислота	То же	Мерная колба на 100 мл с узким длинным горлом; бюретка на 25 мл без краника	100 мл исследуемой пробы титруют 0,1 н. раствором NaOH в присутствии 10 капель фенолфталеина до появления устойчивой в течение 2—3 мин розовой окраски	$(CO_2)_{св} = 44\,(Kd - K_{св} - K_{сл})$, где $(CO_2)_{св}$ — содержание свободной углекислоты, мг/л; d — объем 0,1 н. раствора NaOH, мл; другие обозначения расшифрованы выше. При наличии в воде сероводорода расчет производят по формуле $(CO_2)_{св} = 44\,(Kd - K_{св} - K_{сл} - C_{H_2S})$, где C_{H_2S} — концентрация сероводорода, мг·экв/л	Раствор NaOH прибавляют малыми порциями, закрывая каждый раз колбу пробкой и тщательно перемешивая ее содержимое. При точном анализе определение повторяют, сразу вливая в колбу с пробой почти весь объем раствора NaOH, найденный при первом определении

4.3.2.2. Определение свободной и агрессивной углекислоты

В поверхностных водах содержание свободной и агрессивной углекислоты обычно невелико; важное значение эти показатели имеют для характеристики подземных вод.

Для определения концентрации свободной углекислоты пользуются номограммой, изображенной на рис. 4.7. Предварительно определяют температуру воды *t*, °С, общее содержание солей *P*, мг/л, общую щелочность *Щ*, мг • экв/л, pH воды. Соединяя линейкой на шкалах *1* и *3* деления, соответствующие значениям *t* и *P*, отмечают точку пересечения линейки с немой шкалой *2*. Эту точку соединяют со значением *Щ* на шкале *4* и отмечают точку пересечения прямой со шкалой *3*. Полученную точку соединяют с соответствующим делением на шкале *5*. Продолжение прямой до пересечения со шкалой *6* определяет отметку, соответствующую концентрации свободной углекислоты.

Определение агрессивной углекислоты проводит, пользуясь номограммами, приведенными на рис. 4.8, *а*, *б*.

Имея результаты химического анализа воды, по рис. 4.8, *б* находят вспомогательную величину *A*. Для этого, соединив точки, соответствующие значениям *P* и *t*, находят отметку на немой шкале *4*. Соединяя ее с точкой, соответствующей величине (Ca^{2+}), на пересечении прямой со шкалой *3* находят величину *A*.

Зная величину свободной углекислоты и щелочность, на рис. 4.8, *а* находят точку, отвечающую этим значениям. Если эта точка лежит выше кривой, соответствующей величине *A*, определенной ранее, — вода содержит агрессивную углекислоту, если ниже — в воде агрессивной углекислоты нет.

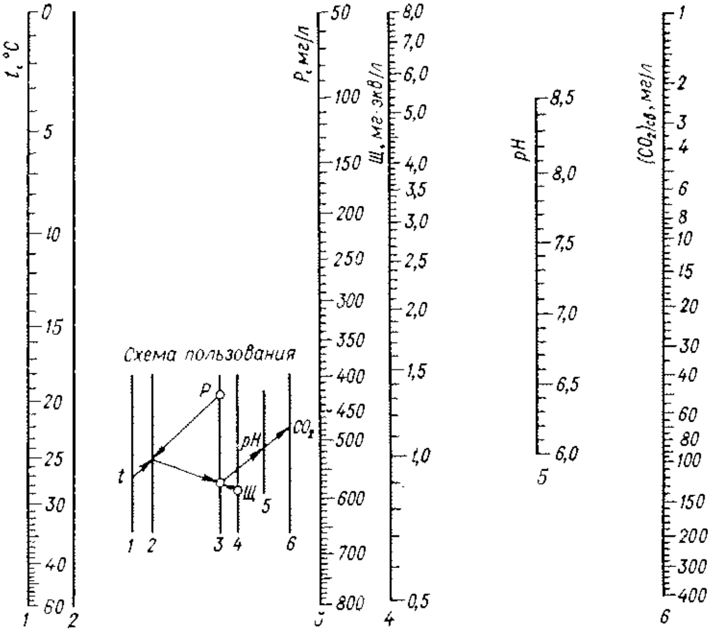


Рис. 4.7. Номограмма для определения концентрации в воде свободной углекислоты.

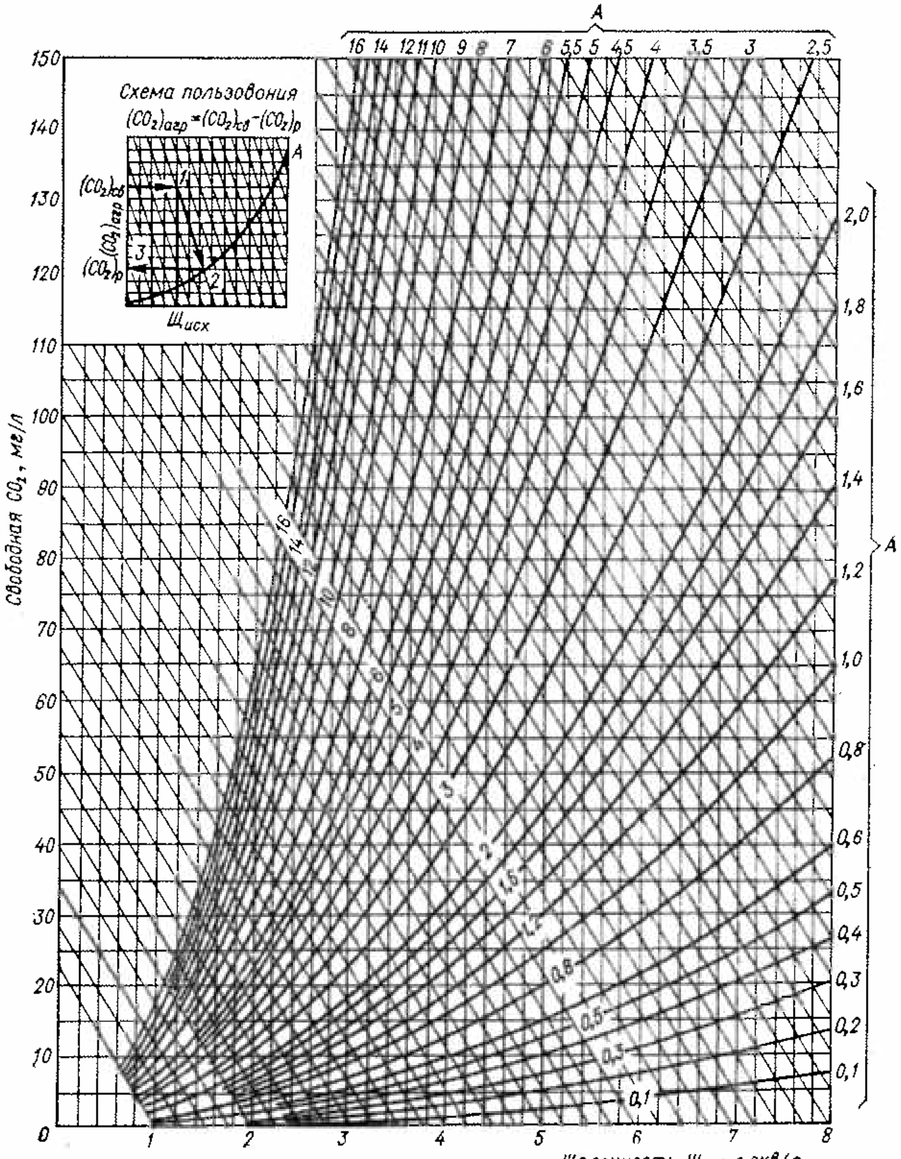


Схема пользования
$(CO_2)_{агр} = (CO_2)_{св} - (CO_2)_р$
$Щ_{исх}$
Свободная CO_2, мг/л
Щелочность Щ, мг·экв/л
A
16 14 12 11 10 9 8 7 6 5,5 5 4,5 4 3,5 3 2,5
2,0 1,8 1,6 1,4 1,2 1,0 0,8 0,6 0,5 0,4 0,3 0,2 0,1

а

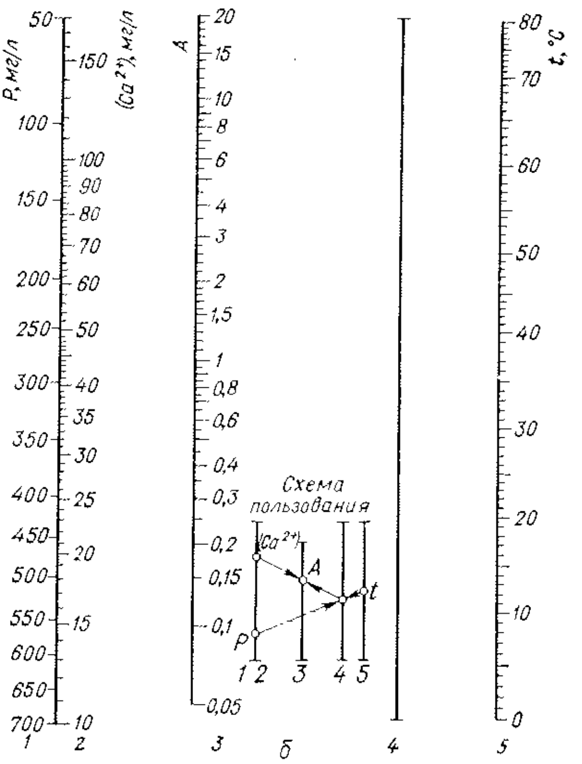


Рис. 4.8. Номограммы для определения концентрации в воде агрессивной углекислоты (*а*) и вспомогательного фактора *А* (*б*).

Концентрацию агрессивной углекислоты устанавливают, опуская из точки прямую, параллельную наклонным линиям, пересекающим номограмму, до кривой, отвечающей величине *А*. Ордината этой точки соответствует концентрации равновесной углекислоты:

$$(CO_2)_{агр} = (CO_2)_{св} - (CO_2)_р,$$

4.3.3. Определение щелочности воды

4.3.3.1. Определение общей щелочности и ее компонентов

Общая щелочность воды определяется суммой содержащихся в ней анионов

Щелочность	Реактивы, материалы	Посуда, приборы	Методика
Общая	0,1 н. раствор соляной или серной кислоты; индикатор метиловый оранжевый	Пипетки на 100 мл; бюретки на 25 мл с краником и без краника, колбы конические на 250 мл. pH-метр со стеклянным и каломельным электродами; устройство для продувания сжатого воздуха через воду, содержащуюся в колбе	100 мл пробы титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты в присутствии метилового оранжевого до перехода окраски из желтой в золотисто-розовую. При точном определении щелочности в процессе титрования пробу продувают воздухом
Гуматная	0,1 н. раствор гидроксида натрия; индикатор фенолфталеин	То же; электро-платина	После определения общей щелочности к оттитрованной пробе прибавляют 1 мл 0,1 н. раствора HCl или H_2SO_4, кипятят 2—3 мин и быстро охлаждают. Пробу титруют 0,1 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина
Гидрокарбонатная, карбонатная и гидратная	0,1 н. раствор соляной или серной кислоты; индикатор фенолфталеин	То же	100 мл исследуемой пробы титруют 0,1 н. раствором HCl или H_2SO_4 в присутствии 5—10 капель фенолфталеина до обесцвечивания раствора. Определяют также щелочность воды по метиловому оранжевому *М* (обычно принимают равной *Щ*), общее солесодержание (или сухой остаток), pH и температуру воды (для расчетов по номограммам)

HCO_3^-, CO_3^{2-}, OH^- и слабых кислот, образующих хлориды или сульфаты при взаимодействии с соляной или серной кислотой.

Расчет	Примечания
$$Щ = KV_1,$$ где *Щ* — общая щелочность, мг · экв/л; *K* — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора кислоты к точно 0,1 н.; V_1 — объем 0,1 н. раствора кислоты, израсходованной на титрование, мл	При общей щелочности воды ниже 0,4 мг · экв/л пробу титруют 0,05 н. раствором кислоты. Взвешенные вещества удаляют перед титрованием. В интенсивно окрашенной воде проводят титрование без индикаторов по pH-метру или предварительно пропускают воду через слой активированного угля. Свободный хлор удаляют фильтрованием пробы через слой активированного угля или добавлением к ней тиосульфата натрия. Диоксид углерода удаляют продуванием воздуха через пробу во время титрования. Необходимо учитывать возможность присутствия в воде силикатных, фосфатных, сульфидных анионов, титрующихся совместно с гидроксильными и карбонатными ионами. Эти анионы при значительном содержании мешают определению. Концентрацию их следует учитывать, если определение щелочности используется для расчета карбонатной жесткости или форм связанной углекислоты
$$Г = K_1V_2,$$ где *Г* — гуматная щелочность, мг · экв/л; K_1 — поправочный коэффициент для приведения концентрации NaOH к точно 0,1 н.; V_2 — объем раствора щелочи, израсходованной на титрование, мл	При определении гуматной щелочности воды учитывают только объем титранта от перехода окраски метилового оранжевого до перехода окраски фенолфталеина
$$Ф = K_2V_3,$$ где *Ф* — щелочность воды по фенолфталеину, мг · экв/л; K_2 — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора кислоты к точно 0,1 н.; V_3 — объем 0,1 н. раствора кислоты, израсходованной на титрование, мл. Расчет гидрокарбонатной, карбонатной и гидратной щелочности производится по таблице и номограммам (см. пп. 4.3.3.2 и 4.3.3.3)	При цветности воды выше 40 град сумму M_1 гидрокарбонатной, карбонатной и гидратной щелочности определяют по формуле $$M_1 = M - Г$$

4.3.3.2. Формулы для расчета гидратной, карбонатной и гидрокарбонатной щелочности воды

Соотношение между M и Φ	Вода содержит	Расчет компонентов общей щелочности		
		Гидрокарбонат-ионы HCO_3^-	Карбонат-ионы CO_3^{2-}	Гидроксильные ионы OH^-
$\Phi = 0$	Гидрокарбонаты	M	0	0
$2\Phi < M$	Гидрокарбонаты и карбонаты	$M - 2\Phi$	2Φ	0
$2\Phi = M$	Карбонаты	0	$2(M - \Phi)$	0
$2\Phi > M$	Карбонаты и гидраты (гидроксиды)	0	$2(\Phi - M)$	$2\Phi - M$
$\Phi = M$	Гидраты (гидроксиды)	0	0	M

4.3.3.3. Определение гидрокарбонатной, карбонатной и гидратной щелочности

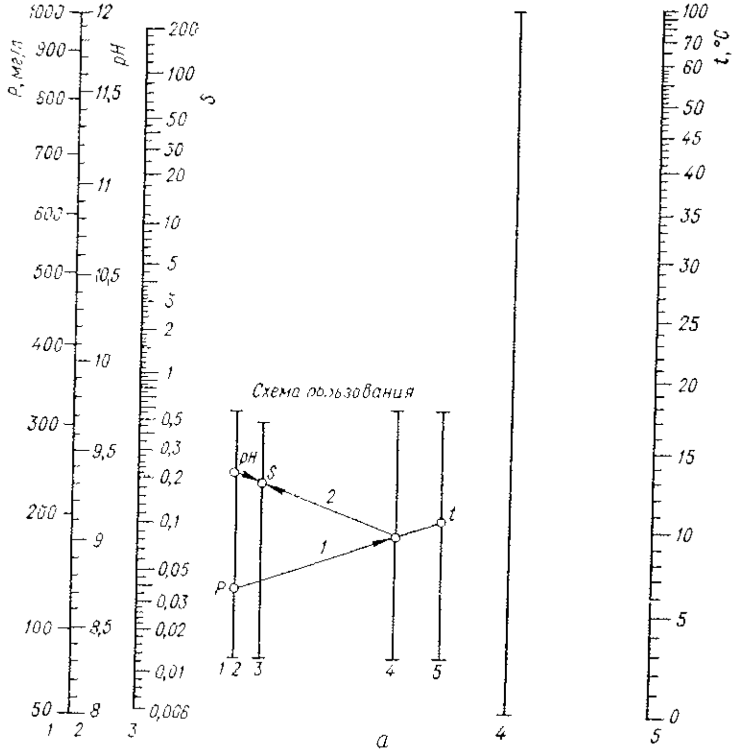
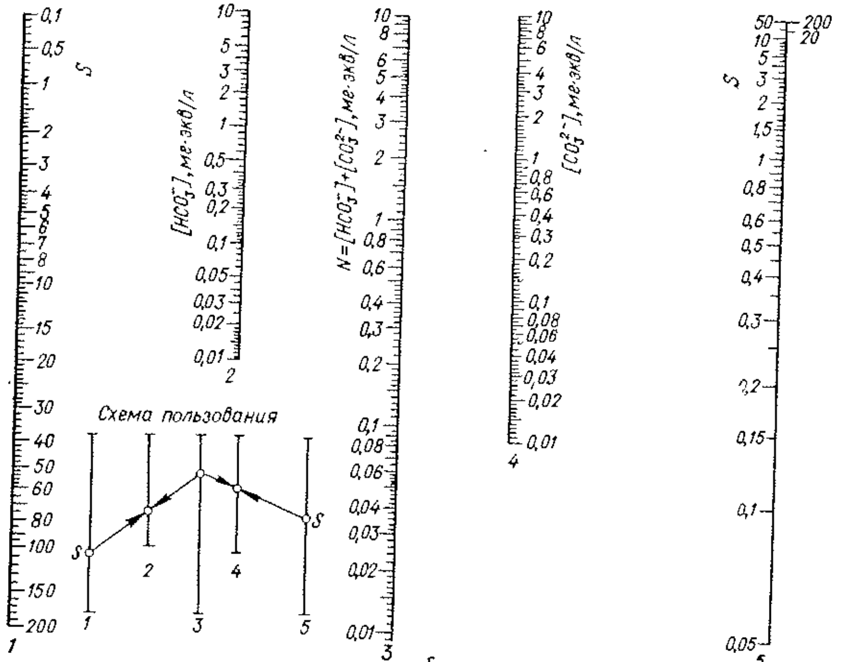
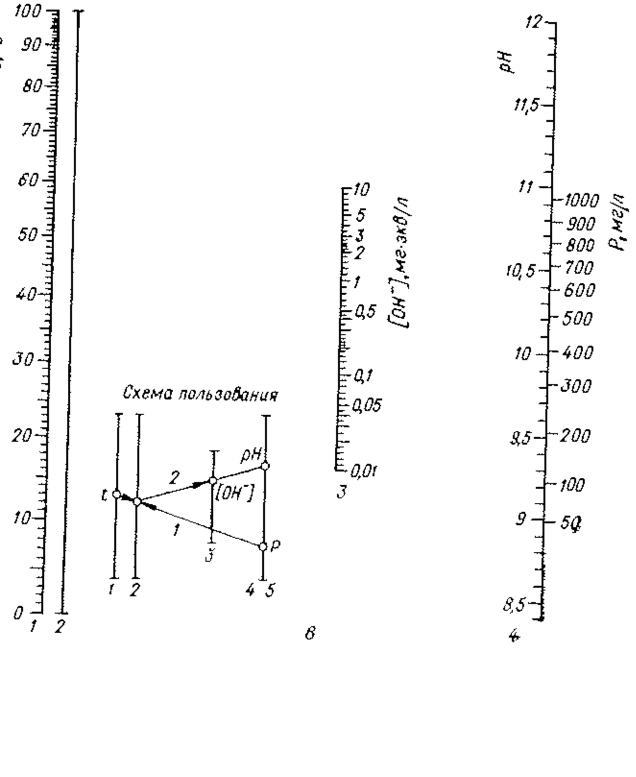


Рис. 4.9. Номограммы для определения вспомогательного фактора S (*а*), гидрокарбонатной и карбонатной (*б*), а также гидратной (*в*) щелочности воды.


S
[HCO_3^-], мг-экв/л
N=[HCO_3^-]+[CO_3^{2-}], мг-экв/л
[CO_3^{2-}], мг-экв/л
S
Схема пользования
1
2
3
4
5

б


t, °C
[OH^-], мг-экв/л
pH
P, мг/л
Схема пользования
[OH^-]
1
2
3
4
5

в

Для определения гидратной щелочности воды на рис. 4.9, *в* соединяют линейкой деление, соответствующее температуре воды, на шкале *1* с делением, отвечающим общему солесодержанию, на шкале *5*. Точку пересечения с немой шкалой *2* соединяют с точкой, соответствующей величине pH, на шкале *4*. Точка пересечения прямой со шкалой *3* показывает содержание OH^-.

Для определения карбонатной и гидрокарбонатной щелочности воды предварительно находят сумму карбонатной и гидрокарбонатной щелочности *N*, мг · экв/л, по формуле

$$N = [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = M - [OH^-].$$

По номограмме (рис. 4.9, *а*) определяют вспомогательную величину *S*.

4.3.4. Определение жесткости воды (ГОСТ 4151—72)

4.3.4.1. Определение общей жесткости воды

Общая жесткость питьевых, подземных и поверхностных вод, согласно ГОСТ 4151—72, определяется комплексонометрическим методом.

Метод основан на связывании ионов кальция и магния в комплексные соединения, сопровождающемся изменением окраски индикатора.

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
0,05 М раствор комплексона III (трилон Б, двузамещенная натриевая соль четырехосновной этилендиаминтетрауксусной кислоты): 18,6 г комплексона III ч. д. а. растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л. Для определения титра или поправки (проверяют 1 раз в неделю) пользуются стандартным 0,025 М раствором хлорида кальция. 20 мл такого раствора разбавляют дистиллированной водой до 100 мл и обрабатывают по методике; эриохромчерный Т (раствор индикатора или сухая смесь, приготовленные по п. 4.3.30.2); буферный раствор с pH 10 (в 100 мл дистиллированной воды растворяют 26,8 г NH_4Cl ч. д. а. и смешивают с 300 мл концентрированного раствора аммиака ч. д. а.; к полученному раствору прибавляют 50 мл 0,05 М раствора сульфата магния — 1,232 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ч. д. а. в 100 мл воды — и эквивалентное количество раствора комплексона III, определяемое титрованием сульфата магния (см. п. 4.3.6). Для проверки pH раствора к 100 мл дистиллированной воды прибавляют 5 мл буферного раствора и электрометрически определяют pH. Если величина pH лежит за пределами 10 ± 0,1, раствор титруют раствором аммиака или соляной кислоты, доводя pH до значения 10±0,1. Пересчитав расход и прибавив соответствующее количество аммиака или кислоты к оставшемуся буферному раствору, делают повторную проверку: в 100 мл дистиллированной воды вводят 5 мл буферного раствора и 5 капель раствора эриохромчерного Т; появившаяся грязно-сине-фиолетовая окраска после прибавления одной капли комплексона должна перейти в синюю. При более высоком расходе комплексона на каждые 5 мл буферного раствора прибавляют количество комплексона, израсходованное при проверочном испытании, вычитая 0,03 мл. После возникновения синей окраски в раствор вводят 0,05 М раствор сульфата магния до перехода синей краски в сине-фиолетовую. Произведя пересчет, прибавляют соответствующее количество сульфата магния ко всему буферному раствору и осуществляют новую проверку); 0,1 н. раствор соляной кислоты	Колбы конические на 250 мл; пипетки на 5 и 100 мл; бюретки на 25 мл с краником. pH-метр со стеклянным электродом и электродом сравнения

Соединяя соответствующие деления на шкалах *1* и *5*, определяют точку пересечения прямой с немой шкалой *4*. Проведя прямую из этой точки в точку, соответствующую значению pH, на шкале *2*, на шкале *3* находят величину S (в месте пересечения прямой со шкалой). Точку, соответствующую значению S, на шкале *1* (рис. 4.9, *б*) соединяют с точкой, соответствующей величине N, на шкале *3*. В точке пересечения этой прямой со шкалой *2* определяют величину гидрокарбонатной щелочности.

Для определения карбонатной щелочности соединяют точку, соответствующую найденному значению N, на шкале *3* с точкой, соответствующей величине S, на шкале *5* и в месте пересечения этой прямой со шкалой *4* находят искомую величину.

Карбонатная жесткость, мг · экв/л, соответствует общей щелочности, мг · экв/л. Некарбонатная жестность, мг · экв/л, равна разности общей и карбонатной жесткости.

Методика	Расчет	Примечания
К 100 мл пробы прибавляют эквивалентное щелочности воды количество 0,1 н. раствора HCl и 5 мл буферного раствора. После перемешивания пробу титруют раствором комплексона III в присутствии индикатора до перехода красной окраски в фиолетовую, а затем в синюю	$X = \frac{V_1 K \cdot 100}{V}$, где X — общая жесткость, мг·экв/л; V_1 — объем израсходованного раствора комплексона III, мл; K — коэффициент для приведения концентрации раствора комплексона III к точно 0,05 М; V — объем пробы, мл. Результаты округляют по схеме: Диапазон концентраций, мг·экв/л: 0,05—1; 1—2; 2—5; 5—10 Округление результатов, мг · экв/л: 0,02; 0,05; 0,1; 0,2	Предельные концентрации ионов, допустимые при комплексонометрическом определении жесткости, приведены в п. 4.3.4.2. Перед определением устраняют из воды взвешенные и коллоидные вещества. Сильнокислые или сильнощелочные пробы перед исследованием нейтрализуют. Титрование должно продолжаться не более 5 мин

4.3.4.2 Предельные концентрации ионов, допустимые при комплексонометри

Ионы	Предельно допустимые концентрации, мг/л	Ионы	Предельно допустимые концентрации, мг/л
$Cr_2O_7^{2-}$	1 000	SiO_3^{2-}	100
CO_3^{2-}	1 000	SO_4^{2-}	10 000
NO_3^-	600	SO_3^{2-}	500
NO_2^-	500	Cl^-	10 000

Примечания: 1. Ионы Ca^{2+}, Mg^{2+} и Zn^{2+} титруются, как соли жесткости. (Их рия (0,25—0,5 г KCN или 2 мл раствора, содержащего 5 г $Na_2S \cdot 9H_2O$ или 3,7 г $Na_2S \cdot 5H_2O$
2. Дистиллированная вода может быть загрязнена ионами некоторых металлов (Cu^{2+}, Zn^{2+} меняемых в комплексонометрическом методе (см. п. 4.3.4.1), используют дистиллированную

4.3.5. Определение кальция

Определение содержания кальция в воде проводится комплексонометрическим

Реактивы, материалы	Посуда, приборы	Методика
0,05 М раствор комплексона III (см. п. 4.3.4.1); индикатор мурексид (0,2 г мурексида смешивают со 100 г хлорида или сульфата натрия; 0,2 г мурексида смешивают с 0,5 г нафтолового зеленого Б и 100 г хлорида натрия); 1 н. раствор гидроксида натрия; 0,1 н. раствор соляной кислоты	Конические колбы на 250 мл; пипетки на 2, 5, 25, 50 и 100 мл; бюретки на 25 мл с краником и без краника; хлоркальциевая трубка, укрепленная на пробке. Электроплитка; весы технические	Пробу исследуемой воды, содержащей не более 15 мг кальция, помещают в коническую колбу и разбавляют водой до объема 100 мл. Кислые пробы нейтрализуют раствором гидроксида натрия, а к пробам, щелочность которых превышает 6 мг·экв/л, прибавляют эквивалентное количество 0,1 н. соляной кислоты. Раствор кипятят 1 мин, охлаждают, закрывают колбу пробкой с хлоркальциевой трубкой, заполненной натронной известью, и прибавляют 2 мл 1 н. раствора гидроксида натрия и 0,1—0,2 г смеси мурексида с хлоридом натрия. Титруют раствором комплексона III до появления фиолетовой окраски, в присутствии смеси мурексида с нафтоловым зеленым Б — до чисто синей окраски

ческом определении жесткости

Ионы	Предельно допустимые концентрации, мг/л	Ионы	Предельно допустимые концентрации, мг/л
Al^{3+}	10	Co^{2+}	0,1
Fe^{2+}	10	Mn^{2+}	0,1
Fe^{3+}	100	Cu^{2+}	0,5
Cd^{2+}	0,1	Ni^{2+}	0,1
		Zn^{2+}	0,1

влияние устраняется добавлением к пробе воды (100 мл) цианида калия или сульфида натрия (на 100 мл дистиллированной воды).

и др.), мешающими определению жесткости. Поэтому для приготовления растворов, применяют воду, подвергнутую Н-катионированию или повторной перегонке в стеклянной посуде.

тированием.

Расчет	Примечания
$$X = \frac{V_1 K \cdot 20{,}04 \cdot 0{,}05 \cdot 2 \cdot 1000}{V};$$ $$Y = \frac{V_1 K \cdot 100}{V},$$ где X — содержание кальций-ионов, мг/л; Y — кальциевая жесткость, мг · экв/л; V_1 — объем раствора комплексона III, израсходованного на титрование, мл; K — коэффициент приведения концентрации раствора комплексона III к точно 0,05 М; V — объем пробы, мл; 100 — объем, до которого разбавлена проба, мл; 20,04 — эквивалент Ca^{2+}-иона. Результаты округляют по схеме:	Определению мешают взвешенные вещества, фосфаты (75 мг/л и больше), железо (II) и железо (III) (>20 мг/л), марганец (>10 мг/л), цинк, свинец, олово, алюминий (>5 мг/л), медь (>2 мг/л)

Диапазон концентраций, мг/л	1—20	20—50	50—100	100—200
Округление результатов, мг/л	0,5	1,0	2,0	5,0
мг · экв/л	0,02	0,05	0,1	0,2

4.3.6. Определение магния

Содержание магния в воде в отсутствие кальциевых солей определяют титрованием иона Mg^{2+} комплексоном III в присутствии индикатора эриохромчерного или гравиметрическим методом.

Метод	Реактивы, материалы	Посуда, приборы	Методика
Комплексонометрический	Раствор оксалата аммония (35 г хлорида аммония и 1,5 г оксалата аммония растворяют отдельно в дистиллированной воде, смешивают, прибавляют 3,5 мл концентрированного раствора аммиака и доводят дистиллированной водой до объема 250 мл); 0,05 М раствор комплексона III; буферный раствор с pH 10 (см. п. 4.3.4.1); мурексид с солью (см. п. 4.3.5); эриохромчерный Т с солью (см. п. 4.3.30); 0,1 н. и 1 н. растворы соляной кислоты. Плотные бумажные фильтры (синяя лента)	Градуированные пипетки на 10 мл; пипетки на 2, 25, 50 и 100 мл; бюретки на 25 мл с краником; колбы конические на 250 мл, воронки химические. Весы технические	Вариант А. В 100 мл пробы вводят 25 мл раствора оксалата аммония, смесь перемешивают. Осадок отфильтровывают через бумажный фильтр. К 50 мл фильтрата добавляют 2,5 мл буферного раствора и 0,1 г смеси эриохромчерного с солью. Титруют раствором комплексона III до перехода красной окраски в фиолетовую, а затем в синюю. Умножив израсходованный объем раствора комплексона III на 2,5, получают расход реактива на 100 мл пробы. Вариант Б. 100 мл пробы нейтрализуют 0,1 н. соляной кислотой. Затем к пробе прибавляют 2 мл 1 н. раствора гидроксида натрия и 0,1—0,2 г смеси мурексида с солью. Пробу сразу титруют комплексоном III до интенсивного фиолетового окрашивания раствора. Затем раствор нейтрализуют 1,5—2,5 мл 1 н. раствора соляной кислоты, нагревают, прибавляют 5 мл буферного раствора, 0,1 г смеси эриохромчерного с солью и титруют до перехода фиолетовой окраски в синюю
Гравиметрический	10%-ный раствор фосфата аммония двузамещенного; соляная кислота, разбавленная 1 : 9 и 1 : 99; раствор аммиака, концентрированный и разбавленный 1 : 99; индикатор метиловый красный. Плотные бумажные фильтры (синяя лента)	Пипетки на 1, 2, 5, 10, 50 и 100 мл; стаканы конические на 250 мл; воронки химические; палочки стеклянные; тигли фарфоровые; эксикатор. Муфельная печь электрическая (1100° С); весы аналитические	В 100 мл пробы осаждают кальций в виде оксалата (см. «Вариант А»); в фильтрате осаждают магний в виде аммониймагнийфосфата. Для этого фильтрат (~ 150 мл) подкисляют соляной кислотой в присутствии индикатора метилового красного до красной окраски. Прибавляют 10 мл раствора фосфата аммония, нейтрализуют концентрированным раствором аммиака до желтой окраски и вводят при перемешивании еще

<table>
<tr><th>Расчет</th><th>Примечания</th></tr>
<tr><td>

$$X = \frac{V_1 K \cdot 0{,}05 \cdot 24{,}31 \cdot 1000}{V};$$

$$Y = \frac{V_1 K \cdot 0{,}05 \cdot 24{,}31 \cdot 1000}{V \cdot 12{,}16},$$

где X — содержание магний-ионов, мг/л; Y — магниевая жесткость, мг · экв/л; V_1 — объем 0,05 М раствора комплексона III, израсходованного при титровании с эриохромчерным Т, мл; K — коэффициент для приведения раствора комплексона III к точно 0,05 М; V — объем пробы, мл; 24,31 — эквивалент Mg^{2+}-иона в комплексонометрическом титровании; 12,16 — эквивалент Mg^{2+}-иона в ацидиметрическом титровании

</td><td>Определению мешают кадмий, медь, свинец, цинк, растворенные, коллоидные и нерастворимые органические вещества</td></tr>
<tr><td>

$$X = \frac{a \cdot 0{,}2185 \cdot 1000}{V};$$

$$Y = \frac{a \cdot 17{,}97}{V},$$

где a — масса $Mg_2P_2O_7$, мг; 0,2185 и 17,97 — коэффициенты пересчета $Mg_2P_2O_7$ на Mg^{2+}, мг/л и мг · экв/л соответственно; V — объем пробы, мл; другие обозначения расшифрованы выше.

Результаты округляют по схеме:

<table>
<tr><td>Диапазон концентраций, мг/л</td><td>2—50</td><td>50—100</td><td>100—200</td><td>200—500</td></tr>
<tr><td>Округление результатов,</td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td>мг/л</td><td>0,5</td><td>1,0</td><td>2,0</td><td>5,0</td></tr>
<tr><td>мг·экв/л</td><td>0,05</td><td>0,1</td><td>0,2</td><td>0,5</td></tr>
</table>

</td><td>Определению мешают взвешенные, коллоидные органические вещества, силикаты, железо, марганец, алюминий</td></tr>
</table>

Метод	Реактивы, материалы	Посуда, приборы	Методика
			5 мл концентрированного раствора аммиака. Раствор отстаивают в течение 4 ч и фильтруют через бумажный фильтр. Осадок растворяют на фильтре 50 мл горячей соляной кислоты (1 : 9), фильтр промывают горячей кислотой (1 : 99). Объем фильтрата доводят до 150 мл и проводят повторное осаждение. Осадок $MgNH_4PO_4$ промывают разбавленным раствором аммиака. Фильтр с осадком высушивают и сжигают в предварительно взвешенном тигле; прокаливают до постоянной массы при 1100° С и взвешивают образовавшийся пирофосфат магния

4.3.7. Определение калия и натрия

4.3.7.1. Определение калия

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы	Методика
Фотометрический метод основан на измерении интенсивности окраски пламени солями калия	Основной раствор хлорида калия, 1 мл которого содержит 1,0000 мг калия (1,9067 г KCl ч. д. а., высушенного при 105° С, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л; хранят раствор в полиэтиленовой бутыли)	Пламенный фотометр с фильтром для выделения спектральной линии с длиной волны 770 нм	При определении следуют указаниям руководства к пользованию прибором. Пробу предварительно фильтруют. Для построения калибровочного графика из основного раствора хлорида калия приготовляют стандартные растворы с концентрацией калия в пределах содержания его в пробе, распыляя в приборе дистиллированную воду, устанавливают стрелку на делении шкалы «0», затем, распыляя стандартный раствор с максимальным содержанием калия, устанавливают стрелку прибора на делении шкалы «100». Используя более разбавленные растворы, получают промежуточные точки графика

Продолжение

Расчет	Примечания
Концетрацию магния вычисляют также по разности найденных значений жесткости воды и содержания в ней кальция по формулам:	

$$X = 12{,}16\,(a - b),$$

$$Y = (a - b),$$

где 12,16 — эквивалент Mg-иона; a — общая жесткость, мг · экв/л (см. п. 4.3.4.1); b — содержание кальция (кальциевая жесткость), мг · экв/л (см п. 4.3.5).

Результаты расчетов округляют по схеме:

Диапазон концентраций, мг/л	0,5—10	10—20	20—50	50—100
Округление результатов,				
мг/л	0,2	0,5	1,0	2,0
мг · экв/л	0,02	0,05	0,1	0,2

Расчет	Примечания

$$X = \frac{CV_1}{V_2};$$

$$Y = \frac{CV_1}{V_2 \cdot 39{,}1},$$

где X и Y — содержание калия, мг/л; мг · экв/л; C — содержание калия, найденное по калибровочному графику, мг/л; V_1 — объем пробы после разбавления, мл; V_2 — объем пробы, взятой для разбавления, мл; 39,1 — эквивалент калия.

Результаты округляют по схеме:

Диапазон концентраций, мг/л	0,1—2	2—5	5—10	10—25
Округление результатов,				
мг/л	0,1	0,2	0,5	1,0
мг · экв/л	0,002	0,005	0,01	0,02

Примечания: При содержании натрия выше 25 мг/л и кальция выше 50 мг/л калибровочные графики строят по стандартным растворам, содержащим соответствующие количества натрия и кальция

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы	Методика
Колориметрический метод основан на окислении дихроматом выделенного в осадок гексанитрокобальтата (III) натрия и калия с последующим определением интенсивности окраски раствора	20%-ный раствор гексанитрокобальтата (III) натрия; 0,1 н. раствор дихромата калия; стандартный раствор хлорида калия (см. выше); 0,01 н. и 1 н. растворы азотной кислоты; концентрированная серная кислота	Платиновые или кварцевые чашки; пробирки центрифужные на 25 мл; пипетки на 1, 5, 10, 15 мл; мерная колба на 100 мл. Фотоэлектроколориметр с фиолетовым светофильтром (λ = = 413—434 нм) и кюветами с толщиной слоя 5 см или цилиндры Несслера; центрифуга	В центрифужную пробирку отмеривают 10 мл пробы, подкисляют 1 мл 1 н. раствора азотной кислоты, прибавляют 5 мл раствора гексанитрокобальтата (III) натрия и оставляют в течение 2 ч. Выпавший осадок отделяют центрифугированием в течение 10 мин. Прозрачную жидкость сливают, а в пробирку с осадком добавляют 15 мл 0,01 н. раствора азотной кислоты и снова центрифугируют. Отделив прозрачный раствор, в пробирку добавляют 10 мл раствора дихромата калия и 5 мл концентрированной серной кислоты. Смесь охлаждают до комнатной температуры, переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят объем до метки дистиллированной водой. Измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре и находят количество калия по калибровочному графику. Предварительно из величины оптической плотности вычитают значение ее для холостого опыта. Для построения калибровочного графика в центрифужные пробирки отмеривают 1,0; 2,0; 3,0; ...; 7,0 мл стандартного раствора, доводят объем до 10 мл и обрабатывают по методике. Определение калия в цилиндрах Несслера проводят визуально, сравнивая окраску полученного раствора с окраской эталонных растворов, приготовленных аналогично растворам для построения калибровочного графика

Продолжение

Расчет	Примечания

$$X = \frac{C \cdot 10}{V};$$

$$Y = \frac{C \cdot 10}{V \cdot 39{,}1},$$

где C — содержание калия, найденное по калибровочному графику или визуально, мг/л; V — объем пробы, мл; 10 — объем, до которого проба доведена выпариванием; другие обозначения расшифрованы выше.

Результаты округляют по схеме:

Диапазон концентраций, мг/л	10—20	20—50	50—100	100—200
Округление результатов при концентрировании пробы в 10 раз,				
мг/л	1	2	5	10
мг · экв/л	0,02	0,05	0,1	0,2

Примечания: Пробы должны быть отфильтрованы. При содержании калия менее 100 мг/л пробы концентрируют выпариванием. Анализу мешают ионы аммония, кремнекислота и органические вещества

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы	Методика
Титриметрический метод основан на растворении осадка тетрафенилбората калия в ацетоне и аргентометрическом его определении в растворе	1 M раствор тетрафенилбората натрия (34,2 г тетрафенилбората растворяют в дистиллированной воде, приливают 20 мл 10%-ного раствора $Al_2(SO_4)_3$ и доводят объем до 1 л. После перемешивания и отстаивания в течение нескольких часов раствор фильтруют через слой оксида алюминия марки «Для хроматографии»); промывной раствор (к 30 мл 0,1 н. раствора тетрафенилбората натрия прибавляют 10 мл ледяной уксусной кислоты и дистиллированную воду до объема 1 л); смешанный индикатор (эозин + *п*-диметиламиноазобензол + светлая зелень, см. п. 4.3.30.4); 0,01 н. раствор бромида калия; 0,01 н. раствор нитрата серебра; разбавленная (1 : 1) соляная кислота; ацетон	Тигель для фильтрования с плотной фильтрующей пластинкой; колба для отсасывания с предохранительной склянкой; водоструйный насос; пипетки на 10 мл; мерные колбы на 50 мл; бюретка на 25 мл с краником; колбы конические на 150 и 250 мл	Объем воды, содержащий 0,1—20 мг калия, разбавляют дистиллированной водой до 50 мл, подкисляют разбавленной 1 : 1 HCl до pH 1—2 и избытком раствора тетрафенилбората натрия осаждают калий. Сосуд с раствором и выпавшим осадком помещают в холодную воду не более чем на 15 мин. Осадок отфильтровывают через тигель с пористой пластинкой, тщательно промывают промывным раствором и растворяют в 50 мл ацетона. К раствору прибавляют 10 мл 0,01 н. раствора бромида калия, смешанный индикатор и титруют 0,01 н. раствором нитрата серебра до перехода окраски из зеленой в красно-фиолетовую. В параллельной пробе определяют расход раствора нитрата серебра на 10 мл 0,01 н. раствора KBr

Продолжение

Расчет	Примечания
$$X = \frac{(V_1 - V_2)\,K \cdot 39{,}1 \cdot 10}{V},$$ $$Y = \frac{(V_1 - V_2)\,K \cdot 10}{V},$$ где V_1 — объем раствора $AgNO_3$, израсходованного на титрование пробы, мл; V_2 — объем раствора $AgNO_3$, израсходованного на титрование 10 мл раствора KBr, мл; V — объем пробы, взятой для анализа, мл; K — поправка для приведения концентрации раствора $AgNO_3$ к точно 0,01 н.; другие обозначения и схема округления результатов приведены выше	Определению мешают ионы аммония, рубидия, цезия, серебра, таллия (I), ртути (II)

4.3.7.2. Определение натрия

Метод	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Фотометрический метод основан на изменении интенсивности окраски пламени солями натрия	Стандартный раствор хлорида натрия, 1 мл которого содержит 1,000 мг Na^+ (2,5421 г NaCl ч. д. а., высушенного при 105° С, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л; хранят в полиэтиленовой бутыли)	Пламенный фотометр с фильтром для выделения спектральной линии с длиной волны 589 нм
Гравиметрический метод основан на осаждении натрия в виде натрийцинкуранилацетата	Осаждающий раствор цинкуранилацетата (10 г ацетата уранила $(UO_2)(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ ч. д. а. растворяют при нагревании в 54 мл дистиллированной воды, содержащей 1,7 мл ледяной уксусной кислоты, и смешивают с раствором 30 г ацетата цинка $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ ч. д. а. в 52 мл дистиллированной воды, содержащим 1 мл уксусной кислоты. Прибавляют немного хлорида натрия, после перемешивания отстаивают 24 ч и фильтруют); 96%-ный этанол, насыщенный на холоду осадком тройной соли, приготовленным добавлением хлорида натрия к раствору цинкуранилацетата	Фильтрующий тигель; установка для отсасывания; водоструйный насос; платиновая или кварцевая чашка; пипетка на 10 мл. Весы аналитические
Титриметрический метод основан на комплексонометрическом определении уранила, использованного для осаждения ионов натрия	Раствор аммиака (200 мл 20%-ного раствора аммиака ч. д. а. разбавляют дистиллированной водой до 1 л); 0,01 М раствор комплексона III, эриохромчерный Т (см. п. 4.3.4.1); осаждающий раствор цинкуранилацетата (см. выше); 96%-ный этанол; карбонат аммония. Раствор комплексона III проверяют по раствору сульфата цинка, 1 мл которого эквивалентен 1 мл 0,1 М раствора комплексона (0,6537 г цинка ч. д. а. растворяют в 6,5 мл азотной кислоты, добавляют 1,5 мл серной кислоты, смесь упаривают на водяной бане до появления белых паров и разбавляют дистиллированной водой до объема 1 л)	Посуда, приведенная выше; пипетки на 2 и 5 мл; бюретки на 25 мл с краником. Весы технические

Методика	Расчет	Примечания
Определение проводят в соответствии с указаниями приложенной к прибору инструкции	$X = \frac{CV_1}{V_2}$; $Y = \frac{CV_1}{V_2 \cdot 22{,}99}$, где X и Y — содержание натрия, мг/л и мг · экв/л; C — содержание натрия, найденное по калибровочному графику, мг/л; V_1 — объем пробы после разбавления, мл; V_2 — объем пробы, взятой для разбавления, мл; 22,99 — эквивалент натрия	Пробу предварительно фильтруют
Пробу упаривают в платиновой или кварцевой чашке до объема 1 мл, охлаждают, прибавляют 10 мл осаждающего раствора и отфильтровывают образовавшийся осадок через фильтрующий тигель, промывают 5 раз осаждающим раствором (по 2 мл), затем 5 раз спиртом (по 2 мл) и, смочив осадок несколькими каплями эфира, высушивают отсасыванием жидкости. После 10—15 мин выстаивания в футляре весов тигель взвешивают	$X = \frac{m \cdot 0{,}01495 \cdot 1000}{V}$; $Y = \frac{m \cdot 0{,}01495 \cdot 1000}{V \cdot 22{,}99}$, где m — масса осадка, мг; 0,01495 — коэффициент пересчета $NaZn(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9 \cdot 6H_2O$ на натрий; V — объем пробы, мл; другие обозначения расшифрованы выше	Определению мешают литий, фосфаты и некоторые органические кислоты
Пробу упаривают в платиновой или кварцевой чашке до объема 1 мл, охлаждают, прибавляют 10 мл осаждающего раствора и отстаивают 1 ч. Выпавший осадок отфильтровывают под небольшим разрежением через фильтрующий тигель. В тигель, споласкивая чашку пятью порциями по 2 мл осаждающего раствора, переносят остатки осадка. Содержимое тигля промывают 5 раз спиртом, порциями по 2 мл. Затем осадок растворяют в 5—10 мл дистиллированной воды, к раствору прибавляют 0,1—0,2 г твердого карбоната аммония, 0,5 мл раствора аммиака, индикатор до красной окраски и титруют комплексоном III до появления синей окраски	$X = \frac{V_1 K \cdot 0{,}01 \cdot 22{,}99 \cdot 1000}{V}$; $Y = \frac{V_1 K \cdot 0{,}01 \cdot 1000}{V}$, где V_1 — объем 0,01 М раствора комплексона III, израсходованного на титрование пробы, мл; K — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора комплексона III к точно 0,01 М; V — объем пробы, мл; другие обозначения расшифрованы выше. Результаты округляют по схеме: Диапазон концентраций, мг/л: 5—10; 10—20; 20—50; 50—100 Округление результатов мг/л: 0,5; 1; 2; 5 мг-экв/л: 0,02; 0,05; 0,1; 0,2	

4.3.8. Определение аммиака и аммиачных солей

Качественное определение осуществляют, прибавляя к 10 мл пробы несколько кристалликов сегнетовой соли и 0,5 мл реактива Несслера. На присутствие

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Колориметрический метод основан на образовании окрашенного соединения аммиака с иодмеркуратом калия (реактив Несслера). Позволяет определить 0,05—4,0 мг аммиака в 1 л	Дважды дистиллированная безаммиачная вода; реактив Несслера (100 г HgI_2 ч. д. а. и 70 г KI ч. д. а. растворяют в дважды дистиллированной воде и смешивают с раствором гидроксида натрия (160 г NaOH ч. д. а. и 500 мл дистиллированной воды); смесь разбавляют дважды дистиллированной водой до 1 л и отстаивают в течение 4 ч); свежеприготовленный основной стандартный раствор хлорида аммония, содержащий 0,100 мг NH_4^+ в 1 мл (0,2965 г NH_4Cl ч. д. а. растворяют в дважды дистиллированной воде, разбавляют до объема 1 л); свежеприготовленный рабочий раствор хлорида аммония, 1 мл которого содержит 0,005 мг NH_4^+ (50,0 мл основного раствора разбавляют дважды дистиллированной водой до объема 1 л); 30%-ный раствор сегнетовой соли	Пипетки на 50 мл, колбы конические на 100 мл. Фотоэлектроколориметр; фиолетовый светофильтр (λ = 400—413 нм); кюветы с толщиной слоя 1—5 см; набор цилиндров Несслера вместимостью 50 мл
Титриметрический метод ** основан на ацидиметрическом или алкалиметрическом определении отогнанного аммиака	Дважды дистиллированная, свободная от аммиака вода; буферный раствор с pH 7,1 (14,3 г безводного KH_2PO_4 ч. д. а., 68,8 г безводного K_2HPO_4 ч. д. а. растворяют в дистиллированной воде и разбавляют до 1 л); реактив Несслера и стандартный раствор хлорида аммония (см. выше); 1 н., 0,1 н. и 0,02 н. растворы серной кислоты (нормальность применяющейся кислоты определяется содержанием аммиака в пробе); 2%-ный раствор борной кислоты; 1 н. и 0,1 н. растворы гидроксида натрия; смешанный индикатор (метиловый красный + метиленовая синяя) Дважды дистиллированную безаммиачную воду получают, пропуская бидистиллят через катионит в Н-форме. Для устранения мешающего влияния примесей воды применяют реактивы: 50%-ный раствор сегнетовой соли (50 г $KNaC_4O_6 \cdot 4H_2O$ ч. д. а. растворяют в дважды дистиллированной воде, разбавляют до объема 100 мл и	То же; перегонный аппарат; пипетки на 10, 25 и 100 мл; колбы мерные на 250 и 500 мл

(ГОСТ 4192—48)

аммиака указывает желтое окрашивание раствора, помутнение или желто-коричневый осадок.

Методика	Расчет	Примечание
К 50 мл осветленной пробы прибавляют 1—2 капли раствора комплексона III или сегнетовой соли. После перемешивания вводят 1 мл реактива Несслера, через 10 мин колориметрируют* или сравнивают с серией стандартных растворов	$X = \frac{C \cdot 50}{V}$; $Y = \frac{C \cdot 50}{18,04V}$, где X и Y — содержание иона аммония, мг/л и мг-экв/л; C — найденная при колориметрировании концентрация аммиака, мг/л; V — объем пробы, взятой для анализа, мл; 50 — объем пробы, мл; 18,04 — эквивалент NH_4^+. Результаты округляют по схеме: Найденная концентрация, мг/л: 0,05—2; 2—5; 5—10; 10—20 Округление результатов, мг/л: 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 мг-экв/л: 0,002; 0,005; 0,01; 0,02	При определении необходимо устранить органические соединения, реагирующие с реактивом Несслера, ионы, обусловливающие жесткость воды, сульфиды, хлор, взвешенные вещества
Для выделения аммиака применяют обыкновенную отгонку или отгонку с водяным паром. Пробу объемом от 10 до 500 мл подщелачивают*** фосфатным буферным раствором до pH 7,4 и производят отгонку 100—200 мл жидкости. Отгоняемый аммиак поглощают серной или борной кислотой, налитой в приемник (25 мл). При определении аммиака титриметрическим методом (содержание аммиака больше 1 мг в 100 мл) количество непрореагировавшей серной кислоты определяют обратным титрованием раствором гидроксида натрия, количество борной — прямым титрованием 0,1 н. серной кислотой в присутствии метилового красного или смешанного индикатора. При колориметрическом окончании анализа содержимое приемника обрабатывают 1 н. сер-	$X = \frac{(V_1 - V_2) KN \cdot 18,04 \cdot 1000}{V}$; $Y = \frac{(V_1 - V_2) KN \cdot 1000}{V}$, где V_1 — объем раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование 25 мл раствора серной кислоты, мл; V_2 — объем раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование дистиллята, мл; K — поправочный коэффициент для приведения концентрации титрованного раствора гидроксида натрия к точно 0,1 н.; N — нормальность титрованного раствора гидроксида натрия; V — объем пробы, мл; 18,04 — эквивалент NH_4^+. При определении объемным методом с поглощением борной кислотой: V_1 — объем 0,02 н. раствора H_2SO_4, израсходованного на тит-	Свободный хлор перед определением следует устранять добавкой тиосульфата натрия, летучие органические кислоты — кипячением слабо подкисленной пробы

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
	прибавляют 0,2—0,5 мл реактива Несслера; раствор применяют после осветления); 50%-ный раствор комплексона III (10 г NaOH ч. д. а. растворяют в 60 мл дважды дистиллированной воды, добавляют 50 г комплексона и после его растворения доливают воду до объема 100 мл); раствор сульфата цинка (100 г $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ч. д. а. растворяют в дважды дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л; перед применением воду подщелачивают до pH 10,5); раствор тиосульфата натрия (3,5 г $Na_2S_2O_3$ ч. д. а. растворяют в дважды дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л)	

* Из величины оптической плотности вычитают значение ее в холостом опыте.

** В сильно загрязненных водах и в водах с общим солесодержанием выше 3000 мг/л.

*** Фенольные и сточные воды подщелачивают 20 мл 40%-ного раствора гидроксида натрия.

4.3.9. Определение общего железа (ГОСТ 4011—72)

Определение общего железа производят колориметрически с применением

Метод	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Определение с ортофенантролином	0,5%-ный раствор фенантролинхлорида; основной стандартный раствор, 1 мл которого содержит 0,1 мг железа (0,8634 г железо(III)-аммонийсульфата $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ растворяют в дистиллированной воде, прибавляют 10 мл концентрированной серной кислоты и доводят объем до 1 л); рабочий стандартный раствор железа, 1 мл которого содержит 0,005 мг железа (50,0 мл основного раствора разбавляют до 1 л дистиллированной водой); 2 М раствор ацетата натрия; 10%-ный раствор гидроксиламинхлорида	Пипетки на 1, 5, 10, 25 мл; колбы мерные на 50 мл. Фотоэлектроколориметр; зеленый светофильтр (λ = 536—540 нм); кюветы с толщиной слоя 1—5 см

Продолжение

Методика	Расчет	Примечание
ной кислотой до pH 6, переливают в мерную колбу на 250 мл, доводят до метки дистиллированной водой и в отобранных 50 мл определяют содержание аммиака по описанной выше методике ***	рование дистиллята, мл; V_2 — то же в холостом опыте; K — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора серной кислоты к точно 0,02 н.; N — нормальность раствора серной кислоты. При колориметрическом определении: $X = \frac{C \cdot 250}{V}$; $Y = \frac{C \cdot 250}{18{,}04V}$, где C — концентрация аммиака, найденная сравнением со стандартной серией, мг/л; V — объем пробы, взятой для перегонки, мл; 250 — объем разбавленной пробы; другие обозначения расшифрованы выше	

ортофенантролина, сульфосалицилата натрия или роданида.

Методика	Расчет	Примечания
Пробу, содержащую 0,0025—0,1 мг железа, если она имеет нейтральную или щелочную реакцию, подкисляют соляной кислотой, вводят 2 М раствор ацетата натрия в определенном ранее количестве. (Для этого в аналогичной пробе устанавливают количество ацетата для нейтрализации пробы до pH 3,5 в присутствии метилового оранжевого). Прибавляют 1 мл 10%-ного раствора хлорида гидроксиламина, 1 мл раствора ортофенантролинхлорида, фильтруют. После 15 мин отстаивания пробу разбавляют дистиллированной водой до объема 50 мл, перемешивают и измеряют оптическую плотность красно-фиолетового раст-	$X = \frac{C \cdot 50}{V}$, где X — содержание железа, мг/л; C — концентрация железа, найденная по калибровочному графику, мг/л; V — объем пробы, мл; 50 — объем, до которого разбавлена проба, мл	В присутствии марганца метод неприменим. Необходимо устранять влияние высокого содержания органических веществ и меди

Метод	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Определение с салициловой кислотой или сульфосалицилатом натрия. Чувствительность метода при цветности воды 10 град — 0,05 мг/л Fe, при 100 град — 0,2 мг/л Fe	10%-ный раствор сульфосалициловой кислоты или насыщенный раствор сульфосалицилата натрия; стандартный раствор железа (см. выше); разбавленный раствор аммиака (200 мл 25%-ного аммиака смешивают с 300 мл воды)	Пипетки на 5 и 50 мл колбы мерные на 100 мл. Фотоэлектроколориметр, фиолетовый светофильтр (λ=400—430 нм); кюветы с толщиной слоя 5 см
Определение с роданидом	50%-ный раствор роданида калия или аммония; стандартный раствор железа (см. выше); разбавленная соляная кислота (1 : 1); персульфат аммония ч. д. а.	Пипетки на 1 мл; пипетки с делениями на 1 и 2 мл; колба мерная на 50 мл; чашки фарфоровые. Фотоэлектроколориметр; синий светофильтр (λ = 490 — 508 нм); кюветы с толщиной слоя 1—5 см

Продолжение

Методика	Расчет	Примечания
вора. Из полученного значения вычитают оптическую плотность холостой пробы. Для построения калибровочного графика из рабочего раствора готовят серию растворов с содержанием 0—2,0 мг/л железа и обрабатывают их по методике		
К 50 мл пробы прибавляют 5 мл раствора сульфосалициловой кислоты или сульфосалицилата натрия, 5 мл раствора аммиака и перемешивают. Через 10 мин определяют оптическую плотность на приборе. Из величины оптической плотности вычитают значение ее в холостом опыте. Для построения калибровочного графика используют серию растворов, приготовленных из рабочего раствора железо (III)-аммонийсульфата и обработанных по описанной методике	Формула для расчета приведена выше	В слабокислой среде сульфосалициловая кислота реагирует только с солями железа (III) (красное окрашивание), в слабощелочной — с солями железа (III) и солями железа (II) (желтое окрашивание)
Пробу наливают до метки в колбе вместимостью 50 мл, прибавляют 1 мл раствора соляной кислоты (1 : 1), несколько кристаллов персульфата аммония и после трехминутного перемешивания — 1 мл роданида аммония. Через 3 мин определяют оптическую плотность на приборе. Из величины оптической плотности пробы вычитают значение ее в холостом опыте. Визуальное колориметрирование осуществляют в фарфоровых чашках, титруя стандартным раствором дистиллированную воду с добавленными реагентами до уравнивания интенсивности окраски с окраской пробы	Содержание железа (X, мг/л) при визуальном определении в чашках вычисляют по формуле $X = \frac{V_1 C \cdot 1000}{V}$, где V_1 — объем стандартного раствора, израсходованного на титрование при визуальном определении, мл; $C = 0{,}1$ (1 мл стандартного раствора содержит 0,1 мг железа) или 0,01 (1 мл стандартного раствора содержит 0,01 мг железа); V — объем пробы, мл	Определению мешают окрашивающие вещества, высокие концентрации алюминия. При содержании железа до 3 мг/л пробу не разбавляют

4.3.10. Определение марганца

Определение всех форм марганца в питьевых и поверхностных водах осуществляют колориметрически путем окисления солей марганца до перманганат-

Реактивы, материалы	Посуда, приборы	Методика
30%-ный раствор персульфата аммония; комбинированный реактив (растворяют 75 г сульфата ртути в 400 мл концентрированной азотной кислоты и 200 мл дистиллированной воды, прибавляют 200 мл 85%-ной фосфорной кислоты и 0,035 г нитрата серебра, раствор охлаждают и разбавляют дистиллированной водой до объема 1 л); свежеприготовленный 0,01 н. раствор перманганата калия	Пипетки на 5, 10, 25 и 50 мл; пипетки с делениями на 5 мл; колбы мерные на 100 мл; цилиндры Генера. Электроплитка; фотоэлектроколориметр с зеленым светофильтром (λ = 536—540 нм); набор кювет	К пробе воды (70—80 мл) прибавляют 5 мл комбинированного реактива, 3,5 мл 30%-ного раствора персульфата аммония, кипятят 1—2 мин до момента, когда окраска перестанет изменяться. После охлаждения под струей водопроводной воды объем пробы доводят до 100 мл дистиллированной водой и определяют интенсивность окраски полученного раствора визуально или измеряя оптическую плотность на приборе. Из величины оптической плотности пробы вычитают значение ее в холостом опыте. Для построения калибровочного графика в мерные колбы наливают 70—80 мл дистиллированной воды, 5 мл комбинированного раствора и 3,5 мг раствора персульфата аммония. Последовательно в каждую из колб добавляют 0,1; 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5 мл 0,01 н. раствора $KMnO_4$, что соответствует после доведения объемов жидкости до 100 мл содержанию марганца 0,11; 0,33; 0,55; 0,88; 1,1; 1,65 и т. д. мг/л; определяют оптическую плотность растворов. Приготовленные растворы используют также при визуальных определениях в цилиндрах Генера

4.3.11. Определение меди

Определение меди осуществляют колориметрическим методом с диэтилдитио-

Реактивы, материалы	Посуда, приборы	Методика
40%-ный раствор цитрата аммония; 0,1 М раствор комплексона III; разбавленный раствор аммиака (1 : 1); 1%-ный раствор диэтилдитиокарбамината натрия; хлоро-	Колбы мерные на 250 и 500 мл; пипетки на 5 и 10 мл; делительная воронка на 500 мл; воронка	От 250 до 500 мл пробы, содержащей 0,005—0,1 мг меди (очень кислые или щелочные пробы нейтрализуют), помещают в делительную воронку и прибавляют (из расчета на

ионов и сравнения их окраски со стандартной шкалой; чувствительность метода 0,01 мг/л.

Расчет	Примечания
Содержание марганца X, мг/л, в пробе при визуальном определении рассчитывают по формуле $$X = \frac{abK \cdot 1000 \cdot h_2}{Vh_1},$$ где a — количество раствора $KMnO_4$, израсходованного на приготовление раствора сравнения в цилиндре Генера № 2, мл; b — содержание Mn в стандартных растворах $KMnO_4$ (0,11 мг в 1 мл 0,01 н. раствора, 0,055 мг в 1 мл 0,05 н. раствора); K — поправочный коэффициент для раствора $KMnO_4$; V — объем пробы, мл; h_1 и h_2 — высота столба жидкости в цилиндрах Генера соответственно № 1 и № 2. Содержание марганца в пробе при определении оптической плотности на фотоэлектроколориметре рассчитывают по формулам: $$X = \frac{C \cdot 100}{V};$$ $$Y = \frac{C \cdot 100}{V \cdot 27{,}47},$$ где X и Y — содержание марганца, мг/л и мг · экв/л; C — концентрация марганца по калибровочному графику, мг/л; V — объем пробы, мл; 27,47 — эквивалент Mn^{2+}-иона; 100 — объем, до которого разбавлена проба. Результаты округляют по схеме: Диапазон концентраций, мг/л: 0,02—1; 1—2; 2—5; 5—10 Округление результатов, мг/л: 0,02; 0,05; 0,1; 0,2 мг·экв/л: 0,0002; 0,001; 0,002; 0,005	Без изменения объема пробы определяют марганец при концентрации его от 0,05 до 10,0 мг/л. Увеличение концентрации упариванием производят при содержании менее 0,05 мг/л. Необходимо учитывать мешающее влияние хлоридов, органических веществ, больших количеств железа (III), меди, никеля, дихроматов

карбаминатом натрия (желтое окрашивание). Чувствительность метода 0,01 мг/л.

Расчет	Примечания
$$X = \frac{C \cdot 100}{V},$$ где X — содержание меди, мг/л; C — концентрация меди, найденная по калибровочному графику, мг; V — объем пробы, мл.	Метод пригоден для определения меди в количестве от 0,05 до 5,0 мг/л. Необходимо исключать мешающее влияние комп-

Реактивы, материалы	Посуда, приборы	Методика
форм ч. д. а.; основной стандартный раствор сульфата меди (в 10 мл разбавленной азотной кислоты растворяют 0,200 г медной фольги или медной проволоки ч. д. а., приливают 1 мл концентрированной серной кислоты и выпаривают до появления ее паров; разбавляют дистиллированной водой и дополняют при 20° С до 1 л в мерной колбе); свежеприготовленный рабочий I стандартный раствор сульфата меди, 1 мл которого содержит 0,050 мг Cu (250 мл основного раствора разбавляют до 1 л); свежеприготовленный рабочий II стандартный раствор сульфата меди, 1 мл которого содержит 0,001 мг Cu (20 мл первого рабочего раствора разбавляют до 1 л). Неплотные бумажные фильтры (белая лента).	химическая; колбы конические на 100 мл. Фотоэлектроколориметр, фиолетовый или синий светофильтр (λ = 413 — 414 нм); кюветы с толщиной слоя 1—5 см	100 мл пробы) 5 мл раствора цитрата аммония, 10 мл раствора комплексона III, 10 мл раствора аммиака, 10 мл хлороформа и встряхивают в течение 1 мин. Экстракцию хлороформом проводят до получения бесцветного экстракта. К водному раствору добавляют 10 мл хлороформа и 10 мл раствора диэтилдитиокарбамината. После встряхивания в течение 2 мин и отделении хлороформного слоя его раствор фильтруют через бумажный фильтр. Экстрагирование и прополаскивание хлороформом повторяют несколько раз. Собранные в мерной колбе желто-коричневые экстракты разбавляют хлороформом до метки (25 мл), перемешивают и быстро колориметрируют. Из величины оптической плотности пробы вычитают значение ее в холостом опыте. Для построения калибровочного графика приготовляют серию растворов, используя рабочие растворы I или II в зависимости от концентрации меди в пробе. Обрабатывают их по описанной методике, начиная с добавления диэтилдитиокарбамината, и определяют оптическую плотность

4.3.12. Определение бериллия (ГОСТ 18294—72)

Для определения бериллия используют флуоресцентный морииновый метод, основанный на образовании в щелочном растворе (pH 13) соединения, обладающего желто-зеленой флуоресценцией при ультрафиолетовом облучении.

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
0,02%-ный спиртовой раствор морина; основной стандартный раствор бериллия, 1 мл которого содержит 10 мкг Be (растворяют в мерной колбе на 200 мл 40 мг воздушно сухого $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ в дистиллированной воде, к раствору прибавляют 10 мл	Колбы конические на 1 л; колбы мерные на 500 и 1000 мл; пипетки на 1, 2 и 5 мл; пипетки с делениями на 1 и 10 мл; ста-

Продолжение

Расчет	Примечание
Результаты округляют по схеме: Диапазон концентраций, мг/л: 0,1—0,2; 0,2—0,5; 0,5—1; 1—2 Округление результатов, мг/л: 0,01; 0,02; 0,05; 0,1	лексных цианидов и органических веществ. Комплексные цианиды разрушают выпариванием (под вытяжным шкафом) пробы с 0,5 мл разбавленной (1:1) серной кислоты или 5 мл концентрированной азотной кислоты. Сухой остаток обрабатывают 1 мл концентрированной соляной кислоты и снова высушивают. Остаток растворяют в дистиллированной воде, раствор фильтруют через воронку со стеклянной пористой пластинкой и анализируют по методике. Такая обработка исключает также влияние малых количеств органических веществ. При большом их содержании проводят минерализацию пробы. При высоких концентрациях кальция, магния и других элементов, вступающих в реакцию с диэтилдитиокарбаматом, увеличивают количество добавляемого комплексона III

Бериллий соосаждают с гидроксидом железа и сорбируют силикагелем из раствора, содержащего трилон Б и избыток ионов кальция, при pH 5,7—6,0.

Методика	Расчет	Примечание
К 500—1000 мл подкисленной пробы прибавляют 4—5 капель пероксида водорода, 1 мл раствора хлорида железа (III), нагревают до 60—70° С, нейтрализуют 5%-ным раствором	$X = \frac{a \cdot 1,3 \cdot 1000}{V}$, где X — содержание бериллия, мг/л;	Интенсивность свечения исследуемых растворов и стандартной шкалы измеряют в интерва-

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
1 н. раствора соляной кислоты и дистиллированную воду до метки); рабочий стандартный раствор бериллия, 1 мл которого содержит 1 мкг Be (основной раствор разбавляют в 10 раз); комплексующий раствор (в мерной колбе на 100 мл растворяют 2,5 г лимонной кислоты и 5 г трилона Б в 80 мл дистиллированной воды; если трилон Б не растворяется, прибавляют по каплям раствор гидроксида натрия; доводят объем раствора до 100 мл дистиллированной водой); буферный раствор с pH 13 (28,6 г борной кислоты и 96,0 г гидроксида натрия растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л); 5%-ный раствор пероксида водорода; раствор хлорида железа (III), содержащий в 1 мл 20 мг железа; 5%-ный раствор аммиака; 0,1 и 1 н. растворы соляной кислоты; 0,4 н. раствор трилона Б; 5 н. раствор хлорида кальция; 4 н. раствор ацетата натрия; 1%-ный раствор аскорбиновой кислоты; 0,1%-ный раствор бромтимолового синего. Силикагель КСК-6; неплотные бумажные фильтры (белая лента)	капли химические на 100 мл; колориметрические пробирки диаметром 15 мм, вместимостью 10 мл, с притертыми пробками; воронки химические. Лампы ЛЮМ-1 для визуального определения, флуориметры ФАС-1 или «Анализ-1», ЛЮМ-1 с первичными светофильтрами для выделения линии спектра, соответствующей длине волны 326 нм, и вторичными светофильтрами, выделяющими флуоресценцию бериллия; кюветы с толщиной слоя 30 мм; электроплитка; весы технические

Продолжение

Методика	Расчет	Примечание
аммиака до слабого запаха (отчетливый переход в синий цвет при прибавлении 0,1%-ного раствора бромтимолового синего), прибавляют 0,8—1,0 г силикагеля. Выпавший осадок отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают дистиллированной водой и смывают осадок в стаканчик (объем раствора 25—40 мл), затем прибавляют 10 мл 1 н. раствора соляной кислоты, раствор нагревают на теплой плитке 5—10 мин и отфильтровывают силикагель. При добавлении к фильтрату 5 мл раствора трилона Б и 2 мл раствора хлорида кальция его нейтрализуют до розовой окраски 5%-ным аммиаком. После этого прибавляют 5 мл раствора ацетата натрия, 6 мл 0,1 н. HCl и 0,7—0,8 г силикагеля и перемешивают раствор. Отфильтровав силикагель, повторяют сорбцию бериллия с новой порцией силикагеля и снова отфильтровывают силикагель через этот же фильтр. После промывания силикагеля дистиллированной водой его смывают небольшим количеством воды в стаканчик, прибавляют 1 мл 1 н. раствора соляной кислоты и нагревают на теплой плитке 5—10 мин. Отфильтровывают осадок в пробирку и промывают его дистиллированной водой, доводя объем до 10 мл и приступают к флуориметрированию раствора, для чего в колориметрические пробирки отмеривают 0,0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,7; 0,8; 1,0 мл рабочего стандартного раствора, прибавляют туда по 1 мл 1 н. соляной кислоты и доводят объем дистиллированной водой до 10 мл. После этого прибавляют 0,5 мл 1%-ного свежеприготовленного раствора аскорбиновой кислоты, 0,5 мл 2 н. раствора гидроксида натрия, 1 мл комплексующего раствора, 0,2 мл раствора морина, 1 мл буферного раствора с pH 13. Все названные реактивы в тех же количествах вводят в пробирку с испытуемым раствором и проводят сравнение с растворами	a — концентрация бериллия, найденная по стандартной шкале, мг/л; 1,3—эмпирический коэффициент; V — объем пробы, мл	ле 5—60 мин после приготовления

Реактивы, материалы	Посуда, приборы

4.3.13. Определение мышьяка

Наличие мышьяка в пробе устанавливают по почернению кристаллика нитрата серебра, помещенного на ватную пробку, смоченную раствором нитрата свинца. В колбу, закрытую этой пробкой, помещают пробу, прибавляют несколько капель концентрированной серной кислоты и немного порошкообразного цинка.

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Поглотительный раствор (растворяют 2,25 г диэтилдитиокарбамината натрия в 100 мл дистиллированной воды и добавляют раствор нитрата серебра (1,7 г $AgNO_3$ ч.д.а. в 100 мл дистиллированной воды), выпавший осадок (светло-желтый!) промывают дистиллированной водой, фильтруют, высушивают при пониженном давлении. 1 г полученной соли растворяют в 200 мл свежеперегнанного пиридина); 15%-ный раствор иодида калия, 40%-ный раствор хлорида олова (II) в концентрированной соляной кислоте, не содержащей мышьяка; соляная кислота х.ч., не содержащая мышьяка; цинк гранулированный; основной стандартный раствор арсенита натрия, 1 мл которого содержит 0,100 мг As (растворяют 0,1320 г As_2O_3 ч.д.а. в 10 мл 1 н. раствора гидроксида натрия, прибавляют 10 мл 1 н. раствора серной кислоты и доводят объем дистиллированной водой до 1 л); рабочий стандартный раствор арсенита, 1 мл которого содержит 0,001 мг As (10 мл основного раствора разбавляют дистиллированной водой до объема 1 л)	Пипетки на 15 и 50 мл; пипетки с делениями на 1 и 10 мл; колбы мерные на 50 мл. Фотоэлектроколориметр, зеленый светофильтр (λ=536—540 нм); стеклянный прибор для определения мышьяка, состоящий из конической колбы вместимостью 150 мл с притертым горлом, в которое вставляется удлинитель с боковым отводом и воронка с краном. К отводу присоединяют фильтрационную трубку длиной 5 см, и L-образную вводную трубку, суженную на конце. Вводная трубка помещается в поглотительный сосуд диаметром 1 см и высотой 10 см со стеклянной спиралью. Все притертые части прибора скрепляются пружинками или резиновыми кольцами

Продолжение

Методика	Расчет	Примечание
стандартной шкалы при освещении ультрафиолетовой лампой. При использовании флуориметров руководствуются прилагаемыми к приборам инструкциями		

Колориметрический метод определения содержания мышьяка основан на образовании окрашенного в красный цвет соединения мышьяка с диэтилдитиокарбаминатом серебра.

Методика	Расчет	Примечание
50 мл пробы (0,002—0,040 мг As) в колбе подкисляют 15 мл соляной кислоты, прибавляют 6 мл раствора йодида калия и 0,5 мл раствора хлорида олова (II). После перемешивания и отстаивания в течение 15 мин к пробе прибавляют 5 г гранулированного цинка, к колбе присоединяют удлинитель и конец трубки помещают в поглотительный раствор (15 мл), налитый в поглотительный сосуд. Водород выделяется в течение 60 мин. Выделение его можно ускорить добавкой раствора хлорида олова (0,5 мл) и концентрированной соляной кислоты. После окончания выделения водорода в кювете определяют оптическую плотность раствора. Из величины оптической плотности пробы вычитают ее значение в холостом опыте. Для построения калибровочного графика в мерные колбы на 50 мл отбирают количества рабочего стандартного раствора арсенита натрия, обеспечивающие после доведения объема до 50 мл концентрацию от 0 до 8 мкг/л мышьяка, и обрабатывают их по методике	$X = \frac{C \cdot 50}{V}$, где X — содержание мышьяка, мг/л; C — концентрация мышьяка, найденная по калибровочному графику, мг/л; V — объем пробы, взятой для исследования, мл; 50 — объем, до которого разбавлена проба. Результаты округляют по схеме: Диапазон концентраций, мг/л: 0,005—0,1; 0,1—0,2; 0,2—0,5; 0,5—1 Округление результатов, мг/л: 0,005; 0,01; 0,02; 0,05	Определению мешают сероводород и большие количества органических веществ

4.3.14. Определение цинка

При качественном определении к пробе (50 мл) в присутствии 20 мл ацетатного буфера (равные объемы 2 н. ацетата натрия и 2 н. уксусной кислоты) прибавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты, 3 мл раствора тиосульфата натрия (50 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ в 30 мл дистиллированной

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
10%-ный раствор ацетата натрия; соляная кислота х. ч., не содержащая цинка; маскирующий раствор (в 200 мл дистиллированной воды растворяют 0,15 г $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$, 1,5 г KCN, 24 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, прибавляют 10 мл 2 н. раствора аммиака и 70 мл 1 н. HCl; 120 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ растворяют в 200 мл дистиллированной воды. Соединив оба раствора, полученное разбавляют до объема 1 л); основной раствор дитизона (в делительной воронке в 100 мл хлороформа растворяют 50 г дитизона, прибавляют 200 мл дистиллированной воды, 5—10 мл концентрированного раствора аммиака, ч.д.а и встряхивают 2 мин. Слив хлороформный слой, в воронку вводят еще 20 мл хлороформа, встряхивают и снова сливают хлороформный слой. После этого в воронку прибавляют 200 мл хлороформа и разбавленную соляную кислоту до кислой реакции. Смесь встряхивают до перехода дитизона в хлороформ. Хлороформный слой сливают во вторую воронку, трижды промывают встряхиванием с 50 мл дистиллированной воды. Раствор дитизона сливают в склянку коричневого стекла и покрывают сверху слоем 0,5%-ной серной кислоты, содержащей 0,5% сульфата гидразина); рабочий раствор дитизона (1 объем основного раствора смешивают с 4 объемами хлороформа и хранят в бутылке коричневого стекла на холоду не более 14 дней); промывной раствор (6 г $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ ч.д.а. растворяют в 100 мл дистиллированной воды, прибавляют 5 н. раствор NaOH до pH 11, к полученному раствору прибавляют 10 мл свежеприготовленного 0,25 н. раствора сульфида натрия с pH 8—получают пропусканием сероводорода через 0,25 н. раствор гидроксида натрия); основной стандартный раствор сульфата цинка, 1 мл которого содержит 1,0 мг Zn (1,00 г цинка растворяют в 10 мл концентрированной азотной кислоты, прибавляют 5 мл серной кислоты, выпаривают на водяной бане до появления белых паров H_2SO_4 и разбавляют дистиллированной водой до 1 л); свежеприготовленный рабочий стандартный раствор I сульфата цинка, 1 мл которого содержит 0,025 мг Zn (к 25 мл основного раствора прибавляют 5 мл концентрированной серной кислоты ч.д.а. и дистиллированную воду до 1 л); свежеприготовленный рабочий раствор II, 1 мл которого содержит 0,0005 мг Zn (к 20 мл рабочего раствора I прибавляют 5 мл концентрированной серной кислоты и дистиллированную воду до 1 л)	Колбы мерные на 100 и 200 мл; пипетки на 1, 10, 15 и 50 мл; делительные воронки на 100 и 250 мл. Фотоэлектроколориметр; зеленый светофильтр (λ = 536 — 540 нм); кюветы с толщиной слоя 0,5—1,0 см с крышками

воды) и 3 мл раствора дитизона; смесь встряхивают. В присутствии цинка органический слой окрашивается в фиолетовый или красный цвет.

Колориметрический метод определения содержания цинка основан на образовании окрашенного комплекса дитизона с цинком.

Методика	Расчет	Примечание
К 100—200 мл пробы, содержащей 0,005—0,03 мг цинка, помещенным в делительную воронку, прибавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты, не содержащей цинка, раствор ацетата натрия до pH 5, 20 мл маскирующего раствора. Цинк экстрагируют 50,0 мл рабочего раствора дитизона. Экстракт переливают во вторую делительную воронку, прибавляют 10 мл промывного раствора, 15 мл дистиллированной воды и встряхивают до исчезновения зеленой окраски. После полного разделения слоев слой органического растворителя сливают в кювету и измеряют оптическую плотность. Из величины оптической плотности пробы вычитают ее значение в холостом опыте. Для построения калибровочного графика в делительные воронки отмеривают порции раствора II, содержащие после разбавления до 100 мл от 0 до 0,3 мг/л цинка, и обрабатывают их по методике	$$X = \frac{C \cdot 100}{V},$$ где X — содержание цинка, мг/л; C — концентрация цинка, найденная по калибровочному графику, мг/л; V — объем пробы, взятой для анализа. Результаты округляют по схеме: Диапазон концентраций, мг/л: 0,01—0,05 | 0,05—0,1 | 0,1—0,2 | 0,2—0,5 Округление результатов, мг/л: 0,002 | 0,005 | 0,01 | 0,02	Определению мешают медь, кадмий, свинец, никель, кобальт, висмут, ртуть, индий, таллий, серебро, золото, палладий, хлор, бром, иод, железо (III), перекиси

4.3.15. Определение серебра

При качественном определении серебра 3 капли ацетонового раствора *п*-диметиламинобензилиденроданида вместе с 5 мл эфира прибавляют к 10 мл пробы (граница раздела жидкостей окрашивается в красный цвет).

Реактивы, материалы	Посуда, приборы	Методика
20%-ный раствор сегнетовой соли; 10%-ный раствор аммиака; 1%-ный раствор гуммиарабика или желатина; 0,03%-ный раствор в ацетоне *п*-диметиламинобензилиденроданида; основной стандартный раствор сульфата серебра, 1 мл которого содержит 1,00 мг Ag (растворяют в дистиллированной воде 1,445 г Ag_2SO_4, высушенного при 105° С, прибавляют к нему 1 мл концентрированной H_2SO_4 и воду до объема 1 л); свежеприготовленный рабочий раствор, 1 мл которого содержит 0,01 мг Ag (10,0 мл основного раствора сульфата серебра разбавляют дистиллированной водой до 1 л)	Пипетки на 1, 2 и 50 мл; пипетки с делениями на 1 и 2 мл; колбы мерные на 50 мл; колбы конические на 100 мл. Фотоэлектроколориметр; синий светофильтр (λ=490—508 нм) или набор цилиндров Несслера вместимостью 50 мл	К 50 мл пробы прибавляют 2 мл раствора сегнетовой соли, 2 мл раствора аммиака, 1 мл раствора гуммиарабика или желатина. После перемешивания в смесь вводят 0,5 мл раствора п-диметиламинобензилиденроданида и через 5 мин определяют оптическую плотность на приборе или сравнивают интенсивность появившейся окраски со стандартной шкалой, приготовленной в цилиндрах Несслера. Из величины оптической плотности пробы вычитают ее значение в холостом опыте. Для построения калибровочного графика в мерные колбы отмеривают объемы рабочего раствора, соответствующие после доведения объема до 50 мл содержанию серебра от 0 до 2,0 мг/л, и обрабатывают их по методике

* Округление при концентрировании пробы в 10 раз

4.3.16. Определение свинца (ГОСТ 18293—72)

При качественном определении свинца к 10 мл пробы прибавляют 1 мл 25%-ного раствора сегнетовой соли, 0,5 мл 25%-ного раствора гидроксида натрия и 0,5 мл 10%-ного раствора цианида калия (яд!). После перемешивания к пробе прибавляют 1 мл 5%-ного раствора сульфида натрия. В присутствии

Реактивы, материалы	Посуда, приборы	Методика
10%-ный раствор цианида калия (яд!); 50%-ный раствор винной кислоты; 10%-ный раствор тартрата калия и натрия (сегнетовой соли); 0,5%-ный раствор фенолфталеина; 0,4%-ный раствор	Пипетки на 10, 20 и 100 мл; пипетки с делениями на 1, 2, 5 и 10 мл; колбы мерные на 50 и	100 мл пробы, содержащей 0,01—0,1 мг свинца, упаривают на водяной бане до объема 30 мл, прибавляют несколько капель раствора фенолфталеина и концентрированный раствор аммиака до появления красной окраски. Затем прибавляют 10 мл ацетата гидразина и в

Колориметрический метод определения содержания серебра основан на образовании красного осадка при взаимодействии серебра с n-диметиламинобензилиденроданидом.

Расчет	Примечание
$$X = \frac{C \cdot 50}{V},$$ где X — содержание серебра, мг/л; C — концентрация серебра, найденная по калибровочному графику или стандартной шкале, мг/л; V — объем пробы, мл. Результаты округляют по схеме: Диапазон концентраций, мг/л: 0,1—0,2; 0,2—0,5; 0,5—1; 1—2 Округление результатов, мг/л: 0,01 *; 0,02 *; 0,05 *; 0,1	Взвешенные вещества и значительные количества органических веществ должны быть удалены из пробы перед определением

свинца раствор окрашивается в желтый или коричневый цвет. Чувствительность определения 0,3 мг свинца в 1 л воды.

Колориметрический метод определения свинца основан на образовании дитизоната свинца, окрашенного в красный цвет.

Расчет	Примечание
$$X = \frac{C \cdot 100}{V},$$ где X — содержание свинца, мг/л; C — концентрация свинца, найденная по калибровочному графику, мг/л; V — объем пробы, мл.	Определению мешают таллий, висмут, олово (II), марганец, органические вещества, красители

Реактивы, материалы	Посуда, приборы	Методика
тимолового синего; концентрированный раствор аммиака; основной раствор дитизона (см. п. 4.3.14); рабочий раствор дитизона (50 мл основного раствора разбавляют четыреххлористым углеродом до объема 100 мл); промывной раствор (к 175 мл концентрированного раствора аммиака ч.д.а. приливают 15 мл 10%-ного раствора KCN ч.д.а (яд!), 7,5 мл 10%-ного раствора Na_2SO_3 ч.д.а. и дистиллированную воду до объема 1000 мл); основной стандартный раствор нитрата свинца, 1 мл которого содержит 0,200 мг Pb (0,200 г свинца ч.д.а. растворяют при нагревании в 4 мл разбавленной (1 : 1) азотной кислоты и доливают до объема 1 л дистиллированную воду); рабочие стандартные растворы свинца меньшей концентрации (приготовляют разбавлением основного раствора); 15%-ный ацетат гидразина	100 мл. Фотоэлектроколориметр; зеленый светофильтр ($\lambda = 536 - 540$ нм); кюветы с толщиной слоя 2—5 см; водяная баня	течение 10 мин нагревают при 90—95° С. Горячий раствор переносят в делительную воронку, прибавляют 10 мл раствора сегнетовой соли, 5 капель тимолового синего и концентрированный раствор аммиака до появления синей окраски. Приливают 10 мл раствора цианида калия и несколько капель раствора винной кислоты до перехода окраски в зеленую, добавляют 10 мл дитизона и встряхивают воронку. Хлороформный слой сливают и снова приливают 10 мл дитизона. Экстракцию повторяют до прекращения изменения окраски хлороформного слоя. Собранные экстракты промывают 20 мл промывного раствора до исчезновения зеленой окраски. Раствор дитизоната свинца собирают в мерную колбу (50 мл), доливают четыреххлористый углерод до метки, перемешивают полученный раствор и измеряют его оптическую плотность. Из оптической плотности, полученной при определении свинца в пробе, вычитают значение оптической плотности, полученное в холостой пробе. Для построения калибровочного графика в стаканы помещают объемы стандартного рабочего раствора, соответствующие после доведения дистиллированной водой до 100 мл содержанию свинца от 0 до 1,0 мг/л, и обрабатывают их по методике

4.3.17. Определение алюминия

Алюминий в питьевых и поверхностных водах определяют колориметрически с применением алюминона, эриохромцианина R, стильбазо и 8-оксихинолина. Ионы алюминия образуют с алюминоном комплексное соединение,

Метод	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Определение с алюминоном	1%-ный раствор *п*-нитрофенола; 1%-ный раствор тиогликолевой кислоты; 10%-ный раствор лимонной кислоты; разбавленный раствор аммиака (1 : 1); разбавленный раствор соляной кислоты (1 : 1); алюминон в буферном ра-	Пипетки на 1, 2, 10 и 50 мл; колбы мерные на 100 мл и 1 л; колбы конические на 100 мл; цилиндры Несслера.

Продолжение

Расчет	Примечание
Результаты округляют по схеме: Диапазон концентраций, мг/л: 0,02—0,05; 0,05—0,1; 0,1—0,2; 0,2—0,5 Округление результатов, мг/л: 0,002; 0,005; 0,01; 0,02	

окрашенное в оранжево-красный цвет; с эрнохромцианином Р (рН 5,4) — в фиолетовый цвет; со стильбазо — в розовый цвет. Оксихинолят алюминия окрашен в желтый цвет.

Методика	Расчет	Примечания
К 50 мл пробы, содержащей от 0,001 до 0,05 мг алюминия, прибавляют каплю раствора *п*-нитрофенола, раствор аммиака до появления желтой окраски и раствор соляной кис-	$X = \frac{C \cdot 50}{V}$, где X — содержание алюминия, мг/л; C — концентрация алюминия,	Определению мешают взвешенные, окрашен-

Метод	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
	створе с pH 4,0 (в порциях по 100 мл дистиллированной воды растворяют отдельно 138 г ацетата аммония ч.д.а., 126 мл концентрированной соляной кислоты ч.д.а., 0,9 г алюминона и 10 г желатина; растворы сливают в мерную колбу на 1 л, дополняют ее до метки дистиллированной водой. Периодически проверяют pH раствора электрометрическим способом); основной стандартный раствор калийалюминийсульфата, 1 мл которого содержит 0,100 мг Al (1,7582 г $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ч.д.а., растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л); свежеприготовленный рабочий раствор, 1 мл которого содержит 0,001 мг Al (10 мл стандартного раствора разбавляют дистиллированной водой до объема 1 л)	Фотоэлектроколориметр; зеленый светофильтр (λ = 536—540 нм); кюветы с толщиной слоя 1—5 см; водяная баня
Определение с эриохромцианином	10%-ный раствор гидроксиламинхлорида; 10%-ный раствор гидроксида натрия; 10%-ный раствор уксусной кислоты; 0,1%-ный раствор эриохромцианина Р; буферный раствор с pH 5,4 (42,6 г ацетата натрия ч.д.а., 5 мл ледяной уксусной кислоты растворяют в дистиллированной воде и разбавляют водой до 1 л). Значение pH после пятикратного разбавления проверяют электрометрическим способом, доводя его до 5,4 раствором гидроксида натрия или уксусной кислотой; определив расход этих реагентов в небольшом объеме, соответствующее количество щелочи или кислоты прибавляют ко всему объему; стандартный раствор калийалюминийсульфата (см. выше)	Пипетки с делениями на 1 и 5 мл; пипетки на 10 и 25 мл; колбы мерные на 50 мл и 1 л; колбы конические на 100 мл. Фотоэлектроколориметр; зеленый светофильтр (λ = 536—540 нм); кюветы с толщиной слоя 2 см

Продолжение

<table>
<tr><th>Методика</th><th>Расчет</th><th>Примечания</th></tr>
<tr>
<td>лоты до исчезновения ее. Затем приливают 1 мл раствора лимонной кислоты, 2 мл раствора тиогликолевой кислоты, взбалтывают и прибавляют 10 мл раствора алюминона. Пробу помещают на 15 мин в кипящую водяную баню, охлаждают до 20° С, переносят в мерную колбу на 100 мл или в цилиндр Несслера и доливают дистиллированной водой до метки. Определение оптической плотности или сравнение окраски в цилиндрах производит не позднее чем через 25 мин. Из величины оптической плотности вычитают ее значение в холостом опыте. Для построения калибровочного графика в набор колб помещают объемы рабочего стандартного раствора, соответствующие после доведения объема раствора до 50 мл дистиллированной водой содержанию алюминия в пробе в пределах от 0 до 1,0 мг/л, и обрабатывают по методике</td>
<td>найденная по калибровочному графику, мг/л; V — объем пробы, мл. Результаты округляют по схеме:
<table>
<tr><td>Диапазон концентраций, мг/л</td><td>0,2—0,5</td><td>0,5—1,0</td><td>1—2</td><td>2—5</td></tr>
<tr><td>Округление результатов, мг/л</td><td>0,02</td><td>0,05</td><td>0,1</td><td>0,2</td></tr>
</table>
</td>
<td>ные вещества, железо, фториды, полифосфаты, сероводород, хлор</td>
</tr>
<tr>
<td>К 25 мл пробы, содержащей не более 0,3 мг Al, добавляют 0,5 мл раствора гидроксиламинхлорида и 3 мл раствора эриохромцианина Р. Перемешав, вводят раствор гидроксида натрия до фиолетовой окраски, избыточную щелочь нейтрализуют раствором уксусной кислоты до появления желтой окраски, приливают 10 мл буферного раствора и воду до объема 50 мл. Через 20 мин после перемешивания определяют оптическую плотность. Из величины оптической плотности вычитают ее значение в холостом опыте.

Для построения калибровочного графика в мерные колбы вводят порции рабочего стандартного раствора, отвечающие после заполнения колб водой содержанию алюминия от 0 до 1,2 мг/л, и обрабатывают их по методике</td>
<td>$$X = \frac{C \cdot 25}{V},$$
где X — содержание алюминия, мг/л; C — концентрация алюминия, определенная по калибровочному графику, мг/л; V — объем пробы, мл.
Результаты округляют по схеме:
<table>
<tr><td>Диапазон концентраций, мг/л</td><td>0,1—0,2</td><td>0,2—0,5</td><td>0,5—1,0</td><td>1—2</td></tr>
<tr><td>Округление результатов, мг/л</td><td>0,01</td><td>0,02</td><td>0,05</td><td>0,1</td></tr>
</table>
</td>
<td>Определению мешают большие количества железа (III), марганца, магния; фосфаты, фториды, органические вещества понижают интенсивность окраски</td>
</tr>
</table>

Метод	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Определение со стильбазо	Вода, подкисленная соляной кислотой (0,6 мл HCl на 1 л воды); 5%-ный раствор аскорбиновой кислоты; основной стандартный раствор калийалюминийсульфата (см. выше); стандартный рабочий раствор калийалюминийсульфата, 1 мл которого содержит 0,002 мг Al (20 мл основного раствора разбавляют дистиллированной водой до объема 1 л); буферный раствор с pH 5,4 (см. выше); 0,1%-ный раствор стильбазо	Пипетки с делениями на 1, 2 и 5 мл; пипетки на 2 и 5 мл; колбы мерные на 50 мл; пробирки вместимостью 10 мл с притертыми пробками; микробюретка на 2 мл. Фотоэлектроколориметр; синий светофильтр (λ = = 490 — 508 нм); кюветы с толщиной слоя 1—5 см
Определение с 8-оксихинолином	Персульфат аммония х.ч.; 0,1 н. раствор гидроксида натрия; 0,1 и 1 н. растворы соляной кислоты; 2%-ный раствор 8-оксихинолина в хлороформе; основной стандартный раствор калийалюминийсульфата (см. выше); рабочий стандартный раствор калийалюминийсульфата, 1 мл которого содержит 0,010 мг Al (100 мл основного раствора разбавляют до объема 1 л); буферный раствор с pH 4,5 (раствор *I* — 60 г ледяной уксусной кислоты ч.д.а. разбавляют дистиллированной водой до 1 л; раствор II — 82 г безводного ацетата натрия или 136 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ ч.д.а растворяют в дистиллированной воде и разбавляют до 1 л; смешивают 102 мл раствора	Градуированные пипетки на 1, 2 и 5 мл; пипетки на 10, 50 и 100 мл; колбы мерные на 50 и 100 мл; колбы конические на 100 мл; делительная воронка. Фотоэлектроколориметр; светофильтр фиолетовый (λ = 400 — 413 нм); кюветы с толщиной слоя 2—5 см

Продолжение

Методика	Расчет	Примечания
Определение колориметрическим титрованием. В пробирку помещают пробу, содержащую не более 5 мкг алюминия, разбавляют ее до объема 2 мл водой, подкисленной соляной кислотой, добавляют 0,15 мл раствора аскорбиновой кислоты, 0,5 мл раствора стильбазо и 3 мл буферного раствора. Во вторую пробирку вводят 1,5 мл подкисленной воды и те же количества аскорбиновой кислоты, стильбазо и буферного раствора. Содержимое обеих пробирок перемешивают. Розовая окраска раствора с пробой указывает на присутствие алюминия. Во вторую пробирку из микробюретки добавляют стандартный рабочий раствор алюминия до момента, когда окраска растворов в обоих цилиндрах станет одинаковой.	$X = \frac{a \cdot 0{,}002 \cdot 1000}{V}$, где X — содержание алюминия, мг/л; a — количество стандартного раствора, израсходованного на титрование, мл; V—объем пробы, мл	Определению мешают железо (III), медь, титан, цирконий, торий, бериллий
Определение на колориметре. Пробу, содержащую не более 17 мкг алюминия, помещают в мерную колбу на 50 мл, туда же вводят 0,3 мл раствора аскорбиновой кислоты, а через 2 мин 2,5 мл буферного раствора, 5 мл раствора стильбазо и воду до метки (50 мл). Спустя 5 мин измеряют оптическую плотность. Параллельно проводят холостой опыт	$X = \frac{C \cdot 50}{V}$, где X — содержание алюминия, мг/л; C—концентрация алюминия, найденная по калибровочному графику, мг/л; V — объем пробы, мл	
50—100 мл пробы (содержание алюминия 0,005—0,5 мг/л) помещают в делительную воронку, прибавляют 0,1—0,2 г персульфата аммония, после его растворения через 2—3 мин раствор нейтрализуют 0,1 н. раствором кислоты или щелочи. В смесь добавляют 0,8 мл 1 н. соляной кислоты на 50 мл пробы (pH 1,7—2,0), 1,5—2 мл раствора 8-оксихинолина, взбалтывают и спускают окрашенный слой хлороформа. Экстрагирование и отделение повторяют несколько раз. К пробе, освобожденной от железа, прибавляют 2,5—3,0 мл раствора 8-оксихинолина и 10 мл буферного раствора на каждые 50 мл пробы. Нижний желтый хлороформный экстракт соби-	$X = \frac{aV_1 \cdot 1000}{V_2 V}$, где X — содержание алюминия, мг/л; a — содержание алюминия, найденное по калибровочному графику, мг/л; V_1—объем хлороформного экстракта, полученного при обработке пробы, мл; V_2 — объем экстракта, полученный при построении калибровочного графика, мл; V — объем пробы, мл	Предварительно удаляют железо (III)

Метод	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
	1 с 98 мл раствора II и смесь разбавляют дистиллированной водой до объема 1 л)	

4.3.18. Определение фосфатов, полифосфатов и общего

Характеристика метода	Реактивы материалы	Посуда, приборы
Колориметрический метод основан на образовании окрашенного комплексного соединения при взаимодействии ортофосфат-ионов с молибдатом в кислой среде	10%-ный раствор аскорбиновой кислоты; смесь молибдата аммония, сульфаминовой кислоты, хлорида сурьмы и винной кислоты (к 300 мл бидистиллята приливают при перемешивании 144 мл концентрированной серной кислоты ч. д. а., охлаждают до 20° С, прибавляют 10 г сульфаминовой кислоты (H_2NSO_3H) ч.д.а., растворенной в 100 мл дистиллированной воды, раствор 0,235 г хлорида сурьмы и 0,6 г винной кислоты ч.д.а. в 100 мл дистиллированной воды, разбавляют смесь до 1 л дистиллированной водой и хранят в посуде из оранжевого стекла); основной стандартный раствор фосфата калия, 1 мл которого содержит 0,50 мг PO_4^{3-} (0,7165 г KH_2PO_4 ч.д.а., высушенного в течение 2 ч при 105° С, растворяют в дистиллированной воде, прибавляют 2 мл хлороформа и разбавляют до 1 л дистилляро-	Колбы мерные на 50 мл; пипетки на 2, 10 и 50 мл; пипетки с делениями на 1, 2, 5 и 10 мл; воронки химические; колбы конические на 100 мл. Фотоэлектроколориметр; красный светофильтр (λ = 630 — 656 нм); кюветы с толщиной слоя 2—4 см

Продолжение

Методика	Расчет	Примечания
рают в мерную колбу. Экстракцию повторяют несколько раз. Экстракт в колбе разбавляют хлороформом до определенного объема, переносят в кювету и измеряют оптическую плотность. Из величины оптической плотности пробы вычитают ее значение для холостого опыта. Для построения калибровочного графика готовят из рабочего стандартного раствора серию растворов, содержащих от 0 до 0,2 мг Al (после доведения объема дистиллированной водой до 50 мл), прибавляют 2,5—3 мл хлороформного раствора 8-оксихинолина, 10 мл буферного раствора, экстрагируют и измеряют оптическую плотность. Из полученных значений оптической плотности вычитают данные холостого опыта		

фосфора

Методика	Расчет	Примечания
Пробу объемом 50 мл фильтруют через плотный бумажный фильтр (синяя лента), прибавляют 2 мл молибдата аммония, 0,5 мл раствора аскорбиновой кислоты и измеряют оптическую плотность. Из полученного результата вычитают оптическую плотность холостой пробы. Если в пробе есть полифосфаты или органические фосфаты, то определение оптической плотности выполняют через 5—15 мин после добавления аскорбиновой кислоты, в их отсутствие измерение можно проводить через 5 мин — 48 ч. Для построения калибровочного графика разбавляют дистиллированной водой определенные порции рабочего раствора до объема 50 мл; содержание PO_4^{3-} в серии должно быть в пределах 0—1,00 мг/л	$X = \frac{C \cdot 50}{V}$, где X — содержание фосфат-ионов, мг/л; C — концентрация фосфат-ионов, найденная по калибровочному графику, мг/л; V — объем пробы, мл; 50 — объем, до которого разбавляют раствор, мл. Результаты округляют по схеме: Диапазон концентраций, мг/л: 0,01—0,2; 0,2—0,5; 0,5—1; 1—2 Округление результатов, мг/л: 0,01; 0,02; 0,05; 0,1	Определению мешают сульфиды и сероводород (выше 3 мг/л), хроматы (выше 2 мг/л CrO_4^{2-}), арсенаты и нитриты

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
	ванной водой); рабочий раствор фосфата калия, 1 мл которого содержит 0,01 мг PO_4^{3-} (5 мл основного раствора разбавляют дистиллированной водой до объема 250 мл)	
Определение гидролизующихся полифосфатов основано на использовании кислого гидролиза полифосфатов, при котором они переходят в растворимые неорганические ортофосфаты, определяемые при помощи молибдата	То же; 37%-ный раствор серной кислоты	То же; колбы мерные на 100 мл; колбы конические на 250 мл. Электроплитка
Определение общего фосфора основано на том, что все виды фосфатов переводят мокрым сжиганием в растворимые неорганические ортофосфаты	То же; 30%-ный раствор перекиси водорода	То же; сушильный шкаф

Продолжение

Методика	Расчет	Примечания
Пробу объемом 100 мл фильтруют, прибавляют 2 мл 37%-ного раствора серной кислоты и кипятят 30 мин, поддерживая постоянный объем (~50 мл) прибавлением дистиллированной воды. После охлаждения пробу переводят в колбу на 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой, отбирают 50 мл и определяют ортофосфаты по описанной выше методике	$X = \frac{C \cdot 100}{V} - a,$ где X — содержание гидролизующихся полифосфатов, мг/л; C — концентрация фосфат-ионов после гидролиза, найденная по калибровочному графику, мг/л; V — объем пробы, мл; a — концентрация неорганических ортофосфатов, найденная в пробе отдельным определением, мг/л; 100 — объем, до которого разбавлена проба, мл. Результаты округляют по схеме: Диапазон концентраций, мг/л: 0,1—0,2; 0,2—0,5; 0,5—1 Округление результатов, мг/л: 0,02; 0,05; 0,1	Определению мешают те же вещества
К 50 мл нефильтрованной пробы в стакане из химически стойкого стекла прибавляют 3 капли раствора перекиси водорода, 10 мл раствора серной кислоты и выпаривают при температуре 160° С в течение 6 ч. После охлаждения доводят содержимое стакана дистиллированной водой до объема 30 мл, кипятят 2—3 мин, охлаждают, переносят количественно в колбу, доводят водой объем до 50 мл и определяют содержание ортофосфатов по описанной выше методике. При наличии в воде органических соединений, в которых фосфор связан непосредственно с углеродом, описанный метод неприменим. Определение фосфатов проводят гравиметрическим методом с предварительным полным разрушением органических примесей	$X = \frac{C \cdot 50}{V},$ где X — содержание общего фосфора, мг/л; C — концентрация фосфат-ионов, найденная по калибровочному графику, мг/л; V — объем пробы, мл; 50 — объем, до которого разбавлена проба, мл. Результаты округляют так, как при определении ортофосфатов	То же. Если минерализованная проба получается мутной, минерализацию повторяют, взяв более разбавленный исходный раствор

4.3.19. Определение соединений кремневой кислоты

4.3.19.1. Определение кремнекислоты

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
10%-ный раствор молибдата аммония (10 г $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ растворяют в 90 мл дистиллированной воды, подщелачивают раствором аммиака до pH 7—8 и хранят в полиэтиленовой посуде); основной стандартный раствор силиката натрия (4,73 Na_2SiO_3 растворяют в свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воде и разбавляют до объема 900 мл; в растворе определяют гравиметрически SiO_2 и разбавляют раствор так, чтобы 1 мл его содержал 1 мг SiO_2); рабочий раствор силиката натрия, 1 мл которого содержит 0,05 мг SiO_2 (50 мл основного раствора разбавляют свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной водой до 1 л; для хранения стандартных растворов используют полиэтиленовые или парафинированные сосуды); раствор хромата калия (0,252 г K_2CrO_4 ч.д.а. растворяют в дистиллированной воде и разбавляют до 200 мл; окраска 1 мл такого раствора в объеме 55 мл соответствует окраске раствора, содержащего 4 мг/л SiO_2); 10%-ный раствор щавелевой кислоты; 5%-ный раствор тетрабората натрия (буры); разбавленная соляная кислота (1 : 1)	Пипетки градуированные на 1, 2 и 3 мл; пипетки на 1, 2, 5 и 50 мл; колбы мерные на 50 мл; набор цилиндров Несслера. Фотоэлектроколориметр; фиолетовый или синий светофильтр ($\lambda = 400$ — 413 нм); кюветы с толщиной слоя 1—5 см

Определение кремнекислоты в природных водах осуществляют колориметрическим методом, основанным на образовании кремнемолибденового комплексного соединения, окрашенного в желтый цвет.

Методика	Расчет	Примечание
В мерную колбу на 50 мл из химически устойчивого стекла наливают 50 мл пробы, прибавляют 2 мл молибдата аммония, перемешивают, вводят 1 мл разбавленной соляной кислоты, снова перемешивают и добавляют через 5 мин 1,5 мл раствора щавелевой кислоты, после чего измеряют оптическую плотность. Из полученного результата вычитают оптическую плотность холостой пробы. Для построения калибровочного графика в колбы из химически устойчивого стекла помещают порции рабочего стандартного раствора, обеспечивающие после разбавления до 50 мл концентрацию SiO_2 от 0 до 20 мг/л. Эти растворы обрабатывают по методике и измеряют оптическую плотность. Сравнивают также окраску полученного раствора со стандартной шкалой в цилиндрах Несслера или определяют SiO_2 колориметрическим титрованием. При использовании цилиндров Несслера шкалу растворов получают введением в цилиндры от 0 до 5 мл раствора хромата, 5 мл раствора буры и дистиллированной воды до объема 55 мл. По такой шкале можно определить от 0 до 20 мг/л SiO_2. При колориметрическом титровании в колбу на 50 мл вводят 5 мл раствора буры и 50 мл дистиллированной воды; туда же из бюретки прибавляют стандартный раствор хромата калия до совпадения окраски с окраской пробы. В колбу с пробой доливают столько дистиллированной воды, сколько добавлено раствора хромата в раствор сравнения. Для последующих расчетов объем израсходованного раствора хромата умножают на 4	$X = \frac{C \cdot 50}{V}$, где X — содержание растворенных ортосиликатов, мг/л; C — концентрация, найденная по калибровочной шкале, сравнением со стандартами или колориметрическим титрованием, мг/л; V — объем пробы, мл	Точность визуального определения ±5%, фотометрического ±1% и выше

4.3.19.2. Определение всех растворенных силикатов

Определение всех растворенных в воде силикатов осуществляют колориметри-

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Гидрокарбонат натрия ч.д.а.; 1 н. раствор серной кислоты; реактивы, приведенные в п. 4.3.19.1	Посуда и приборы, приведенные в п. 4.3.19.1; платиновая чашка. Водяная баня; весы технические

4.3.19.3. Определение всех силикатов

Определение в воде всех растворенных силикатов производят гравиметри-

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Концентрированные кислоты: соляная, серная, фтористоводородная; разбавленная соляная кислота (1 : 50). Неплотные бумажные фильтры (белая лента)	Платиновая чашка вместимостью 200 мл; платиновый тигель с крышкой; колбы мерные на 100 и 200 мл; пипетки на 5 и 50 мл; парафинированная пипетка на 10 мл; воронки химические; колбы конические на 250 мл. Сушильный шкаф с терморегулятором; тигельная печь (1200° С); весы аналитические

чесним методом (см. п. 4.3.19.1) после предварительного подщелачивания проб.

Методика	Расчет	Примечание
К 50 мл профильтрованной пробы, помещенной в платиновую чашну, прибавляют 0,2 г $NaHCO_3$, нагревают 1 ч на нипящей водяной бане. После охлаждения раствор нейтрализуют 2,4 мл раствора серной нислоты. Раствор нолнчественно переносят в мерную нолбу на 50 мл, разбавляют дистиллированной водой до метни и колоримегрируют (см. п. 4. 3. 19. 1)	См. п. 4.3.19.1	См. п. 4.3.19.1

чесним методом.

Методика	Расчет	Примечания
К пробе объемом 100—200 мл прибавляют 5 мл концентрированной соляной нислоты и выпаривают в платиновой чашне на водяной бане досуха. Обработну нислотой повторяют и высушивают остатон (нремниенислота в нерастворимой форме) в течение 1 ч при 110° С. После охлаждения наливают в чашну 5 мл нонцентрированной соляной нислоты и 50 мл горячей дистиллированной воды. Осадон отфильтровывают и промывают горячей разбавленной HCl, а затем дистиллированной водой до исчезновения в промывных водах хлоридов. Фильтр с остатном переносят в тигель, высушивают и проналивают при 1200° С до постоянной массы; остаток после проналивания смачивают несколькими каплями нонцентрированной серной нислоты и прибавляют 10 мл нонцентрированной фтористоводородной нислоты. Смесь выпаривают на водяной бане и проналивают. В 10 мл фтористоводородной нислоты определяют (выпариванием, проналиванием до постоянной массы и взвешиванием) содержание примесей и вычитают эту величину из массы тигля при втором взвешивании	$X = \frac{(a - a_1) \cdot 1000}{V}$, где X — содержание растворенных силинатов в пересчете на SiO_2, мг/л; a — масса тигля с онсидом нремния, мг; a_1 — масса тигля после обработки осадна фтористоводородной нислотой, мг; V — объем пробы, мл	Органичесние веществa удаляют минерализацией. Определению мешают фториды

4.3.20. Определение фторидов

Определение фторидов в поверхностных, подземных и питьевых водах осуществляют колориметрическим методом, основанным на образовании комплексных фтористых солей при взаимодействии фторидов с цирконием (IV).

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Прямое колориметрическое определение	Основной стандартный раствор фторида натрия, 1 мл которого содержит 0,1 мг F^- (0,221 г NaF ч. д. а., высушенного при 105° С, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л); рабочий раствор фторида натрия, 1 мл которого содержит 0,005 мг F^- (50 мл основного раствора разбавляют дистиллированной водой до 1 л); раствор ализаринового красного С (см. п. 4.3.30.2); раствор хлорида цирконила (в 600—800 мл дистиллированной воды растворяют 0,354 г $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, прибавляют 33,3 мг концентрированной H_2SO_4 ч. д. а., после перемешивания вводят 100 мл концентрированной HCl ч. д. а., снова перемешивают и после охлаждения смеси доводят ее объем дистиллированной водой до 1 л. Пользуются раствором не ранее, чем через 1 ч после приготовления, хранят в посуде темного стекла)	Пипетки на 5 и 100 мл; колбы конические на 250 мл. Фотоэлектроколориметр; зеленый светофильтр ($\lambda = 490 — 540$ нм); кюветы с толщиной слоя 5 см; цилиндры Несслера на 100 мл
Колориметрическое определение после отгонки фтора	Реактивы, приведенные выше; 0,01 н. раствор гидроксида натрия; концентрированная серная кислота х. ч.; 0,5%-ный спиртовой раствор фенолфталеина; насыщенный раствор сульфата серебра. Чистый кварцевый песок.	Посуда и приборы, приведенные выше; аппарат для перегонки с паром; мерные колбы на 200 мл; цилиндры мерные на 25 мл; пипетки с делениями на 1, 2 и 5 мл; стеклянные шарики; фарфоровые чашки. Водяная баня

Для анализа мутных, окрашенных вод или вод, содержащих вещества, мешающие определению, используют колориметрический метод с предварительной отгонкой фтора.

Методика	Расчет	Примечание
К нейтрализованной при необходимости пробе объемом 100 мл приливают 5 мл раствора ализаринового красного С и 5 мл раствора хлорида циркония. Через 1 ч измеряют оптическую плотность полученного раствора или сравнивают интенсивность его окраски со стандартной шкалой. Для построения калибровочного графика в мерные колбы на 100 мл отбирают количества рабочего раствора, соответствующие после разбавления до объема 100 мл концентрации фторид-ионов от 0 до 1,5 мг/л, и обрабатывают их по методике	$X = \frac{C \cdot 100}{V}$, где X — содержание фторидов, мг/л; C — концентрация фторидов, найденная по калибровочному графику или по шкале стандартных растворов, мг/л; V — объем пробы, мл; 100 — объем, до которого проба разбавлена, мл	Визуальное сравнение и фотометрическое определение проводит при концентрации фтора в воде 0,05—1,5 мг/л. Результаты определения искажают присутствующие в воде хлор, хлориды (1800—2000 мг/л), алюминий (0,2 мг/л), сульфаты (300—400 мг/л), фосфаты (более 5 мг/л), железо (III) (более 5 мг/л), щелочные вещества (щелочность более 3 мг · экв/л)
Если содержание фторидов в пробе ниже 0,4 мг/л, ее концентрируют, для чего 200 мл пробы выпаривают до объема 25—50 мл. Перед выпариванием в пробу прибавляют 2 капли раствора фенолфталеина и несколько капель раствора гидроксида натрия (до нейтральной реакции). Пробу переносят в перегонную колбу, помещают туда же несколько стеклянных шариков и прибавляют 0,1—0,2 г кварцевого песка, 25 мл концентрированной серной кислоты и раствор сульфата серебра (по расчету, для осаждения хлоридов). Перегонку ведут при температуре 125—135° С, пропуская пар. После отгонки около 200 мл пробы перегонку заканчивают, доводят объем дистиллята до 200 мл и определяют в нем фториды по описанной выше методике	$X = \frac{CV_2 \cdot 100}{V_1 V_3}$, где V_1—объем пробы, взятой для перегонки, мл; V_2 — объем дистиллята, мл; V_3 — аликвотная часть дистиллята, взятая для колориметрического определения, мл; другие обозначения расшифрованы выше	Определению мешает повышенное содержание сульфат-ионов

4.3.21. Определение нитратов

Определение нитратов производят колориметрически с применением фенол-

Метод	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Определение с фенолдисульфоновой кислотой. Применяется при содержании нитратов 0,5—50 мг/л	Раствор фенолдисульфоновой кислоты в серной кислоте (25 г фенола растворяют в 150 мл концентрированной серной кислоты, добавляют 75 мл дымящей серной кислоты, нагревают 2 ч с обратным холодильником на кипящей водяной бане); основной стандартный раствор нитрата калия, 1 мл которого содержит 0,100 мг NO_3^- (0,1631 г KNO_3 ч. д. а., высушенного при 150° С, растворяют в дистиллированной воде, прибавляют 1 мл хлороформа и дистиллированной водой доводят объем до 1 л); аммиачный раствор комплексона III; концентрированный раствор аммиака	Пипетки на 1, 2, 20 и 100 мл; цилиндры мерные на 10 мл; мерные колбы на 50 или 100 мл; цилиндры Несслера на 50 или 100 мл; фарфоровые чашки; воронки химические. Водяная баня; фотоэлектроколориметр, светофильтр фиолетовый или синий (λ=400—413 нм); кюветы с толщиной слоя 1—5 см
Определение с салицилатом натрия. Применяется при концентрациях нитратов 0,1—20 мг/л	0,5%-ный раствор салицилата натрия; 10 н. раствор гидроксида натрия; концентрированная серная кислота х. ч.; основной стандартный раствор нитрата калия (см. выше); рабочий	Пипетки на 1 и 10 мл; мерные колбы на 50 мл; цилиндры мерные на 10 мл; фарфоровые чашки. Водяная баня; фотоэлектроколориметр; фиолето-

дисульфоновой кислоты или салицилата натрия.

Методика	Расчет	Примечание
Пробу объемом 100 мл, содержащую не более 5 мг NO_3^-, нейтрализуют до pH 7 и выпаривают на кипящей бане досуха. К сухому остатку приливают 2 мл раствора фенолдисульфоновой кислоты, 20 мл дистиллированной воды и 6—7 мл концентрированного раствора аммиака. При появлении осадка его растворяют аммиачным раствором комплексона III. Фильтрат переносят в мерную колбу на 50 или 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и колориметрируют. Из величины оптической плотности пробы вычитают ее значение в холостом опыте. Для построения калибровочного графика 50 мл стандартного раствора выпаривают досуха на водяной бане, сухой остаток растворяют в 1 мл раствора фенолдисульфоновой кислоты и доводят объем полученного раствора дистиллированной водой до 100 мл. После этого разбавлением дистиллированной водой в мерных колбах готовят серию окрашенных растворов, содержащих от 0 до 30 мг NO_3^-. Предварительно к каждому из растворов прибавляют 2 мл фенолдисульфоновой кислоты и аммиак в количестве, равном прибавленному к пробе. При визуальном определении пользуются цилиндрами Несслера, доводя дистиллированной водой объем в цилиндрах до метки	$X = \frac{CV_2}{V_1}$; $Y = \frac{CV_2}{V_1 \cdot 62}$, где X — содержание нитрат-ионов, мг/л; Y — содержание нитрат-ионов, мг · экв/л; C — концентрация нитрат-ионов, найденная по калибровочному графику или сравнением со стандартными растворами в цилиндрах Несслера, мг/л; V_1 — объем пробы, взятой для измерения, мл; V_2 — объем окрашенной пробы (50 или 100 мл); 62 — эквивалент нитрат-иона. Результаты округлиют по схеме: Диапазон концентраций, мг/л: 0,1—1; 1—2; 2—5; 5—10 Округление результатов, мг/л: 0,05; 0,1; 0,2; 0,5	Определению мешают хлориды, нитраты и окрашивающие воду вещества
10 мл пробы с 1 мл раствора салицилата натрия выпаривают досуха, охлаждают и прибавляют 1 мл концентрированной серной кислоты. Через 10 мин разбавляют дистиллированной	Формула для расчета приведена выше	Определению мешают коллоидные, органические и окрашенные ве-

Метод	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
	стандартный раствор нитрата калия, 1 мл которого содержит 0,01 мг NO_3^- (10 мл основного раствора дистиллированной водой разбавляют до 100 мл)	вый или синий светофильтр (λ=400—413 нм); кюветы с толщиной слоя 1—5 см

4.3.22. Определение сульфатов (ГОСТ 4389—72)

Качественное определение осуществляют, прибавляя к 10 мл подкисленной пробы 0,5 мл 10%-ного раствора хлорида бария. При небольших концентра-

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Титриметрический метод основан на комплексометрическом титровании ионов бария, оставшихся после осаждения ионов SO_4^{2-}	0,05 н. раствор хлорида бария; аммиачный буферный раствор (100 мл 20%-ного раствора хлорида аммония смешивают со 100 мл 25%-ного аммиака и разбавляют полученный раствор дистиллированной водой до объема 1 л); 0,05 н. раствор трилона Б (для проверки нормальности трилона Б в колбу вносят 10 мл 0,1 н. раствора хлорида цинка или 50 мл 0,01 н. раствора сульфата магния, прибавляют 5—7 капель индикатора и титруют при взбалтывании трилоном Б до изменения окраски раствора); раствор хромогена черного ЕТ ОО (см. п.4.3.30.2); 0,05 н. раствор хлорида магния. Плотные бумажные фильтры (синяя лента)	Пипетки с делениями на 10 мл; пипетки на 5, 25 и 100 мл; бюретки на 25 мл с краником; колбы конические на 250 мл; воронки химические. Электроплитка; водяная баня

Продолжение

Методика	Расчет	Примечание
водой, переносят количественно в мерную колбу на 50 мл, добавляют 7 мл раствора гидроксида натрия и перемешивают. После охлаждения раствора до комнатной температуры доливают дистиллированную воду до метки и определяют оптическую плотность полученного раствора. Для построения калибровочного графика в ряд колб отмеривают объемы стандартного рабочего раствора, соответствующие после разбавления до 50 мл концентрации от 0 до 20 мг/л, и обрабатывают их по методике		щества, хлориды (более 200 мг/л), железо (более 5 мг/л), нитриты (более 2 мг/л)

циях сульфатов проба мутнеет, при больших — в ней выпадает осадок. Для предупреждения выпадения осадка в пробу вводят раствор агар-агара.

Методика	Расчет	Примечание
100 мл пробы подкисляют тремя каплями концентрированной соляной кислоты, прибавляют 25 мл раствора хлорида бария, кипятят 10 мин и выдерживают 1 ч на водяной бане. Раствор фильтруют, по возможности не перенося осадок на фильтр, фильтр промывают до отрицательной реакции на хлорид-ионы, переносят его в колбу, где проводилось осаждение, и прибавляют 5 мл раствора аммиака и по 6 мл раствора трилона Б на каждые 5 мг сульфат-ионов. Содержимое колбы кипятят до растворения осадка (3—5 мин), охлаждают и прибавляют 5 мл аммиачного буферного раствора и 5 капель индикатора. Избыток трилона Б титруют раствором хлорида магния до перехода синей окраски в лиловую	$X = \frac{(V_1K_1 - V_2K_2) \times 2{,}4 \cdot 1000}{V}$, где X — содержание сульфат-ионов, мг/л; V_1 — количество прибавленного раствора трилона Б, мл; K_1 — поправочный коэффициент к нормальности раствора трилона Б; V_2 — количество раствора хлорида магния, израсходованного на титрование, мл; K_2 — поправочный коэффициент к нормальности раствора хлорида магния; V — объем пробы, мл; 2,4 — количество сульфат-ионов, соответствующее 1 мл 0,05 н. раствора трилона Б, мг	Применяется для определения сульфат-ионов при их содержании 5—25 мг

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Фотометрический метод основан на турбидиметрическом определении ионов SO_4^{2-} в виде $BaSO_4$	Основной стандартный раствор сульфата калия, 1 мл которого содержит 0,5 мг SO_4^{2-} (0,9071 г K_2SO_4 растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л); рабочий стандартный раствор сульфата калия, 1 мл которого содержит 0,05 мг SO_4^{2-} (получают разбавлением в 10 раз основного раствора); гликолевый реагент (5%-ный раствор хлорида бария смешивают с гликолем и 96%-ным этанолом в соотношении 1 : 3 : 3 по объему, разбавленной 1 : 1 соляной кислотой устанавливают pH 2,5—2,8. Пользуются раствором через сутки; раствор устойчив в течение 3—6 мес.); разбавленная 1 : 1 соляная кислота	Цилиндры мерные на 10 мл; колбы мерные на 50 мл; пипетки мерные на 1, 2 и 5 мл; пипетки на 5 мл. Фотоэлектроколориметр, светофильтр фиолетовый ($\lambda = 364$ нм); кюветы с толщиной слоя 20 см
Гравиметрическое определение в виде $BaSO_4$	5%-ный раствор хлорида бария; раствор соляной кислоты (1 : 1); индикатор метиловый оранжевый; 1,7%-ный раствор $AgNO_3$. Плотные бумажные фильтры (синяя лента)	Колбы мерные на 100, 250 и 500 мл; пипетка на 10 мл; фарфоровые чашки; стаканы химические на 100—150 мл; воронки химические; эксикатор. Водяная баня; электроплитка; сушильный шкаф; печь муфельная (800° С) с терморегулятором; весы аналитические

Продолжение

Методика	Расчет	Примечание
5 мл пробы помещают в мерный цилиндр вместимостью 10 мл, прибавляют 1—2 капли соляной кислоты (1 : 1), 5 мл гликолевого реагента. Через 30 мин измеряют оптическую плотность. Для приготовления раствора сравнения к исследуемой пробе воды добавляют гликолевый реагент без хлорида бария. Для построения калибровочного графика в серию мерных колб вносят основной стандартный раствор в таком количестве, чтобы после его разбавления до объема 50 мл содержание SO_4^{2-} в колбах находилось в пределах 0—20 мг/л. Отмеривая 5 мл каждой пробы в мерные цилиндры, проводят определение по описанной методике	Концентрацию сульфат-ионов в воде определяют по калибровочному графику	То же
К 100—500 мл воды, содержащей в 100 мл не более 25—30 мг SO_4^{2-}, добавляют 2—3 капли метилового оранжевого и соляную кислоту до розового окрашивания раствора. Смесь выпаривают до объема 50 мл. При наличии мути или хлопьев раствор отстаивают, фильтруют, промывают осадок подкисленной дистиллированной водой и снова выпаривают до указанного объема. К кипящему раствору приливают 10 мл горячего 5%-ного раствора хлорида бария. Раствор с осадком нагревают на водяной бане и после отстаивания проверяют хлоридом бария на полноту осаждения. После этого пробу нагревают на водяной бане 1—2 ч. На следующий день раствор фильтруют, осадок промывают до отрицательной реакции на хлорид-ион (проба с 1,7%-ным раствором $AgNO_3$). Фильтр с осадком высушивают и обугливают в предварительно прокаленном и взвешенном тигле на электроплитке и прокаливают в муфельной печи при температуре не выше 800° С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают	$X=\dfrac{(a-b)\cdot 0{,}4115\cdot 1000}{V}$, где X — содержание сульфат-ионов, мг/л; a — масса тигля с осадком, мг; b — масса тигля, мг; 0,4115 — коэффициент пересчета $BaSO_4$ на SO_4^{2-}; V — объем пробы, мл	—

4.3.23. Определение хлоридов

4.3.23.1. Методы определения хлоридов

Качественно хлориды определяют, прибавляя к 10 мл пробы, подкисленной несколькими каплями азотной кислоты (1 : 4), 0,5 мл 5%-ного раствора нит-

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы	Методика
Аргентометрическое титрование основано на осаждении хлорид-ионов в виде малорастворимого хлорида серебра при pH 7—10	0,1 н. раствор нитрата серебра; 5%-ный раствор хромата калия; 0,1 н. раствор хлорида натрия для проверки титра раствора нитрата серебра	Пипетки на 1 и 100 мл; бюретка на 25 мл с краником; колбы конические на 250 мл	К 100 мл профильтрованной пробы (кислые и щелочные пробы нейтрализуют) прибавляют 1 мл хромата калия и титруют раствором нитрата серебра до начала перехода лимонно-желтой окраски в оранжево-желтую. Параллельно ставят холостой опыт с дважды дистиллированной водой
Меркуриметрическое определение основано на титровании пробы воды раствором нитрата ртути (II) в присутствии дифенилкарбазона	0,05 н. раствор нитрата ртути (II); смешанный индикатор (дифенилкарбазон, бромфеноловый синий, в этаноле); стандартный 0,05 н. раствор хлорида натрия для проверки титра $Hg(NO_2)_2$; 2 н. раствор азотной кислоты	Пипетка на 100 мл; градуированные пипетки на 1 мл; бюретка на 25 мл с краником; колбы конические на 250 мл	К 100 мл профильтрованной пробы прибавляют 0,3 мл индикатора и несколько капель раствора азотной кислоты до перехода окраски из сине-зеленой в желтую, после этого прибавляют еще 0,25 мл кислоты. Затем пробу титруют раствором нитрата ртути (II) до перехода окраски в фиолетовую. Количество раствора нитрата ртути (II), необходимое для изменения окраски индикатора, определяют в холостом опыте с дважды дистиллированной водой. К сильнокислым пробам прибавляют 0,1 н. раствор NaOH до появления сине-зеленой окраски и 2 н. раствор HNO_3, как указано выше

рата серебра. Опалесценция, муть или осадок свидетельствуют о наличии в пробе хлоридов.

Расчет	Примечание
$$X = \frac{(V_1 - V_2) KN \cdot 35{,}45 \cdot 1000}{V};$$ $$Y = \frac{(V_1 - V_2) KN}{V},$$ где X и Y — содержание хлорид-ионов, мг/л и мг·экв/л; V_1 — расход раствора нитрата серебра на титрование пробы, мл; V_2 — расход раствора нитрата серебра на титрование холостой пробы, мл; K — поправка для приведения концентрации титрованного раствора нитрата серебра к заданной нормальности; N — нормальность титрованного раствора нитрата серебра; V — объем пробы, мл; 35,45 — эквивалент хлорид-иона. Результаты округляют по схеме: Диапазон концентраций, мг/л: 1—10; 10—50; 50—100; 100—200; 200—500 Округление результатов, мг/л: 0,1; 1; 2; 5; 10	Определению мешают вещества, обусловливающие мутность, окраску, бромиды, иодиды, сульфиды, тиосульфаты, фосфаты (последние при концентрации более 10 мг/л)
$$X = \frac{(V_1 - V_2) K \cdot 0{,}05 \cdot 35{,}45 \cdot 1000}{V};$$ $$Y = \frac{(V_1 - V_2) K \cdot 0{,}05 \cdot 1000}{V},$$ где V_1 — расход 0,05 н. раствора нитрата ртути (II) на титрование пробы, мл; V_2 — расход 0,05 н. раствора нитрата ртути (II) на титрование холостой пробы, мл; K — поправка для приведения концентрации раствора нитрата ртути (II) к заданной нормальности; 0,05 — нормальность раствора нитратв ртути (II); другие обозначения и схема округления результатов приведены выше	Определению мешают сульфиты, хроматы, железо (III) в концентрациях более 10 мг/л

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы	Методика
Нефелометрическое определение основано на образовании хлорида серебра. Применяется при анализе растворов с содержанием хлорид-ионов 1,0—1,5 мг/л	Стандартный раствор хлорида натрия, 1 мл которого содержит 0,001 мг Cl^- (0,1648 г NaCl х. ч., предварительно перекристаллизованного и прокаленного в муфеле, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л, 1 мл раствора разбавляют дистиллированной водой до 100 мл); стандартный раствор нитрата серебра (2 г $AgNO_3$ растворяют в 500 мл дистиллированной воды, добавляют 160 мл азотной кислоты (пл. 1,4 г/см^3) и доводят объем дистиллированной водой до 1 л)	Колориметрические пробирки высотой 150 мм, диаметром 18—20 мм; микробюретка вместимостью 1 мл с делениями через 0,01 мл	В колориметрическую пробирку к 10 мл пробы прибавляют 0,25 мл раствора нитрата серебра, встряхивают и оставляют на 10 мин. Мутность пробы сравнивают с мутностью эталонов стандартной шкалы. Под пробирки подкладывают черную бумагу, пробирки просматривают сверху

4.3.24. Определение сухого остатка и потери при прокаливании

4.3.24.1. Определение сухого остатка

Метод	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Определение сухого остатка без добавления карбоната натрия*	—	Фарфоровые чашки; колбы мерные на 250 и 500 мл; эксикаторы; пипетка на 25 мл. Шкаф сушильный с терморегулятором; весы аналитические; баня водяная

* Проводится в день отбора пробы.

Продолжение

Расчет	Примечание
Содержание хлоридов определяют по таблице	—

Количество стандартного раствора хлорида натрия, мл	Количество дистиллированной воды, мл	Содержание хлоридов, мг/л
0,6	9,4	0,06
1	9	0,1
2	8	0,2
3	7	0,3
4	6	0,4
5	5	0,5
6	4	0,6
7	3	0,7
8	2	0,8
9	1	0,9
10	0	1,0

Методика	Расчет	Примечания
В высушенной до постоянной массы фарфоровой чашке выпаривают на водяной бане 250—500 мл профильтрованной воды. Чашку с сухим остатком сушат в термостате при 110° С до постоянной массы, охлаждают и взвешивают	$X = \frac{(m_1 - m)\,1000}{V}$, где X — сухой остаток, мг/л; m — масса пустой чашки, мг; m_1 — масса чашки с сухим остатком, мг; V — объем пробы, мл	Для получения более точного результата к выпариваемой воде прибавляют карбонат натрия х. ч. При этом хлориды, сульфаты кальция и магния переходят в безводные карбонаты. Кристаллизационная вода, содержащаяся в сульфате натрия, удаляется высушиванием сухого остатка при 150—180° С

Метод	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Определение сухого остатка с добавлением карбоната натрия	Раствор карбоната натрия, 1 мл которого содержит 10 мг Na_2CO_3 (10 г безводного Na_2CO_3 х. ч., высушенного при 200° С, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л)	То же

4.3.24.2. Определение потери при прокаливании

Посуда, приборы	Методика
Посуда и приборы, приведенные в п. 4.3.24.1; муфельная печь	Для определения потери при прокаливании сухой остаток, полученный без добавления карбоната натрия (см. п. 4.3.24.1), прокаливают в муфельной печи при температуре 600° С в течение 1 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают

4.3.25. Определение сероводорода

Колориметрический метод определения сероводорода основан на образовании им окрашенного соединения с этилоксиэтилпарафенилендиамином в присутствии ионов железа (III).

Реактивы, материалы	Посуда, приборы	Методика
0,3%-ный раствор этилоксиэтилпарафенилендиамина в 50%-ной H_2SO_4; раствор хлорида железа (III) (50 мг $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ х. ч. растворяют	Склянки с притертой пробкой на 100—200 мл.	Пробы отбирают в склянки, применяемые при определении кислорода. В полностью заполненную склянку под уровень воды вводят 1 мл раствора

Продолжение

Методика	Расчет	Примечания
В высушенной до постоянной массы при 150° С фарфоровой чашке выпаривают 250—500 мл профильтрованной воды. После добавления в чашку последней порции пробы туда вносят 25 мл точно 1%-ного раствора карбоната натрия. Раствор перемешивают стеклянной палочкой, обмывают ее дистиллированной водой и заканчивают выпаривание. После этого чашку с сухим остатком помещают в холодный термостат, поднимают температуру до 150° С, высушивают остаток до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают	$X_к = \frac{m_1-(m+m_2)\,1000}{V}$, где $X_к$ — масса сухого остатка с добавкой карбоната натрия, мг/л; m_2 — масса добавленного карбоната натрия, мг; другие обозначения расшифрованы выше	При сухом остатке до 500 мг/л расхождения между параллельными пробами не должны превышать 10 мг/л, при более высоких значениях — 2%

Расчет
$X_п = \frac{(m_3 - m)\,1000}{V}$, где $X_п$ — масса прокаленного остатка, характеризующая минеральные примеси, мг/л; m — масса пустой сухой чашки, мг; m_3 — масса чашки с остатком после прокаливания, мг; V — объем пробы, мл. $X_{о.п} = X - X_п$, где $X_{о.п}$ — содержание органических примесей, мг; X и $X_п$ расшифрованы в п. 4.3.24.1 и выше

Расчет	Примечание
$X = кC$, где X — содержание сероводорода, мг/л; C — количество сероводорода, найденное по калибровочному графику, мг/л; $к$ — кратность разбавления.	Определению мешают медь (II), а также SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$ при концентрации выше 40 мг/л

Реактивы, материалы	Посуда, приборы	Методика
в дистиллированной воде и доводят объем до 50 мл. Слитый с осадка раствор хранят в холодильнике); стандартный раствор сульфида натрия (0,3 г $Na_2S \cdot 9H_2O$ ч. д. а. растворяют в 150 мл дистиллированной воды и прибавляют 150 мл глицерина х. ч. Содержание сульфидов в стандартном растворе определяют, вводя в склянку на 100—200 мл 2,5 мл HCl (1 : 9), 50 мл 0,05 н. раствора иода и заполняя ее затем доверху раствором сульфида. Избыток иода титруют раствором тиосульфата натрия после 10 мин выдерживания пробы в темноте. Стандартный раствор разбавляют так, чтобы 1 мл его содержал 0,1 мг H_2S)	Фотоэлектроколориметр с красным светофильтром (λ = 630—656 нм)	этилоксиэтилпарафенилендиамина, 0,5 мл раствора хлорида железа (III). Через 30 мин определяют оптическую плотность. При содержании H_2S, превышающем 1 мг/л, количество реактивов увеличивают так, чтобы через 30 мин после их ввода и разбавления пробы дистиллированной водой до содержания сероводорода 0,7—0,8 мг/л концентрация реагентов соответствовала указанной в ходе определения. Для получения калибровочного графика разбавлением стандартного раствора готовят эталонные растворы, содержащие от 0,1 до 1,0 мг/л сульфида, и обрабатывают их по приведенной выше методике

4.3.26. Определение растворенного кислорода

В основу определения кислорода положена реакция растворенного кислорода с гидроксидом марганца (II) и последующее иодометрическое титрование образовавшихся более окисленных соединений марганца (п. 4.3.26.1). Равновесные концентрации кислорода для вычисления насыщения воды кислородом см. в п. 4.3.26.2.

4.3.26.1. Методы определения кислорода

Метод	Реактивы, материалы	Посуда, приборы	Методика
Прямое определение по Винклеру	Раствор сульфата марганца (II) (400 г $MnSO_4 \cdot 2H_2O$ в 1 л); раствор гидроксида калия с азидом натрия (700 г KOH растворяют в 700 мл дистиллированной воды, 10 г NaN_3 — в 40 мл дистиллированной воды, растворы смешивают и доводят объем смеси до 1 л); раствор гидроксида калия с иодидом и азидом натрия (700 г KOH и 150 г KI растворяют в 700 мл дистиллирован-	Кислородные склянки вместимостью 250—300 мл с пришлифованными пробками; пипетки на 1, 2, 5 и 10 мл; бюретки на 25 мл	Вариант А. В пробу, заполняющую доверху кислородную склянку, пипеткой, опущенной до дна сосуда, вводят 2 мл раствора сульфата марганца, второй пипеткой прибавляют (под уровень пробы) 2 мл раствора гидроксида калия с азидом натрия. Склянку закрывают (под пробкой не должно оставаться пузырьков воздуха) и тщательно перемешивают содержимое склянки до

Продолжение

Расчет	Примечание
Для определения общего содержания сероводорода в стандартном растворе сульфида натрия пользуются формулой $$X_0 = \frac{(V_1 - V_2) K \cdot 0{,}85 \cdot 1000}{V - 52{,}5},$$ где X_0 — содержание H_2S в стандартном растворе, мг/л; V_1 — объем раствора тиосульфата, израсходованного в холостом опыте, мл; V_2 — объем раствора тиосульфата, израсходованного при титровании испытуемого раствора, мл; K — поправочный коэффициент для приведения раствора тиосульфата к точно 0,05 н.; 0,85 — коэффициент пересчета титра на H_2S; V — объем склянки, мл; 52,5 — объем введенных реактивов	

Расчет	Примечания
$$X = \frac{VK \cdot 0{,}05 \cdot 8 \cdot 1000}{V_1 - V_2};$$ $$Y = \frac{C_1 \cdot 100}{C_3},$$ где X — содержание растворенного кислорода, мг/л; Y — насыщение воды кислородом, %; V — объем титрованного раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, мл; K — коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата к точно 0,05 н.; 0,05 — нормальность раствора тиосульфата натрия; V_1 — вместимость кислородной склянки, мл; V_2 — общий объем реактивов, прибавленных в кислородную склянку при фиксикации кислорода, мл; 8 — эквивалент кисло-	Необходимо избегать изменения концентрации кислорода в пробе в период с момента ее отбора до момента фиксации, изменения состава осадка гидроксида марганца (II) с момента его образования до начала титрования. Определению мешает большое ко-

Метод	Реактивы, материалы	Посуда приборы	Методика
	ной воды, 10 г азида — в 40 мл дистиллированной воды, растворы смешивают и доводят объем смеси до 1 л); 15%-ный раствор иодида калия; 0,05 н. раствор тиосульфата натрия; 0,05 н. раствор дихромата калия; 0,5%-ный раствор крахмала; раствор серной кислоты 1 : 4		образования хлопьевидного осадка. Прозрачный раствор над осадком сливают при помощи сифона, по стенке склянки приливают 5 мл разбавленной серной кислоты, перемешивают, добавляют 2 мл раствора иодида калия и через 5 мин после перемешивания титруют выделившийся иод раствором тиосульфата до появления светло-желтой окраски. Затем прибавляют 1—2 мл раствора крахмала и титруют до обесцвечивания раствора. Вариант Б. Кислород фиксируют так же, после выпадения осадка в склянку под уровень пробы вводят 10 мл разбавленной серной кислоты, перемешивают содержимое склянки, переливают его в колбу, добавляют 2 мл раствора KI и через 5 мин титруют (см. «Вариант А»)
Определение по Винклеру с предварительным окислением мешающих восстановителей	Раствор сульфата натрия (250 г $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ в 1 л воды); раствор гипохлорита натрия (200 мл раствора сульфата натрия смешивают с 30 мл 3%-ного раствора NaClO; 1 мл раствора NaClO соответствует 8—10 мл 0,01 н. раствора $Na_2S_2O_3$); раствор роданида калия (2 г KCNS в 200 мл Na_2SO_4); реактивы, приведенные выше	Кислородные склянки вместимостью 110—130 мл с притертыми пробками; пипетки с делениями на 1 и 2 мл; пипетки на 1, 2, 5 и 10 мл; бюретка на 25 мл с краником	В кислородные склянки с исследуемой водой приливают 0,5 мл разбавленной серной кислоты, 0,5 мл раствора гипохлорита и после осторожного взбалтывания ставят в темное место. Через 30 мин в каждую склянку вводят 1,0 мл раствора роданида калия, взбалтывают и через 10 мин приливают в каждую склянку по 2 мл раствора сульфата марганца, 1 мл раствора гидроксида калия с иодидом и азидом. Склянки закрывают и перемешивают их содержимое. Далее см. «Вариант А»

Продолжение

Расчет	Примечания
рода; C_t — концентрация кислорода, найденная в ходе определения, мг/л; C_2 — равновесная концентрация кислорода, мг/л (см. п. 4.3.26.2). Результаты округляют до 0,1 мг или до 1%. Равновесные концентрации кислорода в воде при атмосферном давлении, отличающемся от 760 мм рт. ст. (п. 4.3.26.2), рассчитывают по формуле $$C_t = C\frac{p}{760},$$ где C_t — равновесная концентрация кислорода при давлении p, мг/л; C — то же, найденная по таблице для данной температуры воды, мг/л; p — атмосферное давление, мм рт. ст. Уменьшение растворимости кислорода на каждые 1000 мг солей в 1 л воды составляет: Температура, °C: 0 — 10 — 20 — 30 Уменьшение растворимости мг/л: 0,034 05 — 0,062 17 — 0,047 77 — 0,040 85	личество взвешенных веществ, вещества, выделяющие иод или реагирующие с ним в кислой среде
$$X = \frac{VK \cdot 0{,}01 \cdot 8 \cdot 1000}{V_1 - V_2},$$ где X — содержание растворенного кислорода, мг/л; V — объем 0,01 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование, мл; K — поправка для приведения нормальности раствора тиосульфата к точно 0,01 н.; другие обозначения расшифрованы выше. Результаты округляют до 0,1 мг О/л	—

4.3.26.2. Равновесные с воздухом концентрации растворенного в воде кисло

Температура, °С	Содержание кислорода, мг/л, при температуре, °С									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	14,65	14,61	14,57	14,53	14,49	14,45	14,41	14,37	14,33	14,29
1	14,25	14,21	14,17	14,13	14,09	14,05	14,02	13,98	13,94	13,90
2	13,86	13,82	13,79	13,75	13,71	13,68	13,64	13,60	13,56	13,53
3	13,49	13,46	13,42	13,38	13,35	13,31	13,28	13,24	13,20	13,17
4	13,13	13,10	13,06	13,03	13,00	12,96	12,93	12,89	12,86	12,82
5	12,79	12,76	12,72	12,69	12,55	12,52	12,59	12,56	12,53	12,49
6	12,46	12,43	12,40	12,36	12,33	12,30	12,27	12,24	12,21	12,18
7	12,14	12,11	12,08	12,05	12,02	11,99	11,96	11,93	11,90	11,87
8	11,84	11,81	11,78	11,75	11,72	11,70	11,67	11,64	11,61	11,58
9	11,55	11,52	11,49	11,47	11,44	11,41	11,38	11,35	11,33	11,30
10	11,27	11,24	11,22	11,19	11,16	11,14	11,11	11,08	11,06	11,03
11	11,00	10,98	10,95	10,93	10,90	10,87	10,85	10,82	10,80	10,77
12	10,75	10,72	10,70	10,67	10,65	10,62	10,60	10,57	10,55	10,52
13	10,50	10,48	10,45	10,43	10,40	10,38	10,36	10,33	10,31	10,28
14	10,26	10,24	10,22	10,19	10,17	10,15	10.12	10,10	10,08	10,06
15	10,03	10,01	10,99	9,97	9,95	9,92	9,90	9,88	9,86	9,84

4.3.27. Определение окисляемости

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Метод Кубеля основан на окислении имеющихся в пробе веществ перманганатом калия в сернокислом растворе при кипячении. Применяется при анализе питьевых, поверхностных малозагрязненных вод	0,1 н. и свежеприготовленный 0,01 н. растворы щавелевой кислоты; 0,1 н. и свежеприготовленный 0,01 н. растворы перманганата калия; дважды перегнанная дистиллированная вода; разбавленная серная кислота (1 объем 96%-ной серной кислоты ч. д. а. прибавляют к 2 объемам дистиллированной воды)	Конические колбы на 250 мл с помещенными в них 5—10 стеклянными шариками (применяют эти колбы только для определения окисляемости); градуированные пипетки на 1 и 2 мл; пипетки на 5, 10 и 100 мл; бюретка на 25 мл с краником, Плитка электрическая

рода для вычисления насыщения проб воды кислородом

Температура, °С	Содержание кислорода, мг/л, при температуре, °С									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
16	9,82	9,79	9,77	9,75	9,73	9,71	9,69	9,67	9,65	9,63
17	9,61	9,58	9,56	9,54	9,52	9,50	9,48	9,46	9,44	9,42
18	9,40	9,38	9,36	9,34	9,32	9,30	9,29	9,27	9,25	9,23
19	9,21	9,19	9,17	9,15	9,13	9,12	9,10	9,08	9,06	9,04
20	9,02	9,00	8,98	8,97	8,95	8,93	8,91	8,90	8,88	8,86
21	8,84	8,82	8,81	8,79	8,77	8,75	8,74	8,72	8,70	8,68
22	8,67	8,65	8,63	8,62	8,60	8,58	8,56	8,55	8,53	8,52
23	8,50	8,48	8,46	8,45	8,43	8,42	8,40	8,38	8,37	8,35
24	8,33	8,32	8,30	8,29	8,27	8,25	8,24	8,22	8,21	8,19
25	8,18	8,16	8,14	8,13	8,11	8,10	8,08	8,07	8,05	8,04
26	8,02	8,01	7,99	7,98	7,96	7,95	7,93	7,92	7,90	7,89
27	7,87	7,86	7,84	7,83	7,81	7,80	7,78	7,77	7,75	7,74
28	7,72	7,71	7,69	7,68	7,66	7,65	7,64	7,62	7,61	7,59
29	7,58	7,56	7,55	7,54	7,52	7,51	7,49	7,48	7,47	7,45
30	7,44	7,42	7,41	7,40	7,38	7,37	7,35	7,34	7,32	7,31

Методика	Расчет	Примечания
100 мл пробы наливают в коническую колбу со стеклянными шариками на дне, добавляют 5 мл разбавленной серной кислоты и 10 мл 0,01 н. раствора перманганата. Содержимое колбы нагревают до кипения и кипятят точно 10 мин. Сняв колбу с огня, добавляют в нее 10 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты и титруют ее содержимое 0,01 н. раствором перманганата калия до появления слабо-розовой окраски. Температура пробы не должна падать ниже 80° С. Для определения титра перманганата калия в ту же колбу к горячей еще жидкости приливают 10 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты и оттитровывают 0,01 н. раствором перманганата калия до такой же окраски, сохраняющейся в течение 1 мин	$X = \frac{(V_1 - V_2) K \cdot 0{,}08 \cdot 1000}{V}$, где X—перманганатная окисляемость мг О/л; V_1 — общий объем израсходованного 0,01 н. раствора $KMnO_4$, мл; V_2 — объем 0,01 н. раствора $KMnO_4$, израсходованного на титрование 10 мл щавелевой кислоты, мл; K — поправочный коэффициент (объем $KMnO_4$, израсходованный при втором титровании, деленный на 10); V — объем пробы, мл; 0,08 — количество кислорода, соответствующее 1 мл 0,01 н. раствора $KMnO_4$, мг. (При расчете окисляемости в миллиграммах $KMnO_4$ на 1 л воды вместо 0,08 подставляют 0,32 — эквивалент $KMnO_4$ в миллиграммах, соответствующий 1 мл 0,01 н. раствора $KMnO_4$).	Определению мешают хлориды, сульфиды, нитриты, железо (II). Определение повторяют, если проба при кипячении побуреет или обесцветится, а также если объем израсходованного на титрование раствора перманганата превышает 6 мл

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Метод Шульце-Паппа основан на окислении имеющихся в пробе веществ перманганатом калия в щелочной среде. Применяется при анализе малозагрязненных вод, содержащих более 300 мг/л хлоридов	Реактивы, приведенные выше, 33%-ный раствор гидроксида натрия	Посуда и приборы, приведенные выше
Бихроматный метод основан на окислении содержащихся в пробе веществ раствором дихромата калия в кислой среде при кипячении	0,25 н. и 0,05 н. растворы дихромата (бихромата) калия; сульфат серебра ч. д. а.; 0,25 н. и 0,05 н. растворы железо (II)-аммонийсульфата (соли Мора); сульфат ртути ч. д. а., индикаторы: ферроин, дифениламин или N-фенилантраниловая кислота; концентрированная серная кислота ч. д. а.	Колбы со шлифами; обратный холодильник со шлифом; стеклянные шарики; цилиндр мерный на 50 мл; пипетки на 5, 10, 20 и 100 мл; бюретка на 25 мл с краником. Электроплитка или песчаная баня; весы технические

Продолжение

Методика	Расчет	Примечания
	При разбавлении пробы учитывают объем 0,01 н. раствора $KMnO_4$, необходимого для окисления веществ в дистиллированной воде, взятой для разбавления, V_3: $$X = \frac{[V_1 - (V_2 + V_3)]\, K \times \times 0{,}08 \cdot 1000}{V}$$	
К 100 мл пробы, предварительно отстоянной в течение 2 ч, прибавляют 10 мл 0,01 н. раствора перманганата калия и 0,5 мл раствора гидроксида натрия, перемешивают, нагревают до кипения и кипятят 10 мин. Прибавляют 5 мл серной кислоты, 10 мл 0,01 н. титрованного раствора щавелевой кислоты и титруют 0,01 н. раствором перманганата до появления розовой окраски. Температура пробы не должна падать ниже 80° С	То же	Определению мешают сероводород, сульфиды, нитриты и железо (II)
Определение в присутствии легкоокисляемых веществ. 20 мл пробы помещают в колбу со шлифом, прибавляют 10 мл раствора дихромата калия (0,05 н. при предполагаемой окисляемости до 50 мг О/л, 0,25 н. при более высоких ее значениях), 0,4 г сульфата серебра, стеклянные шарики и перемешивают. Затем к смеси прибавляют 30 мл концентрированной серной кислоты и кипятят 2 ч с обратным холодильником. После охлаждения в колбу прибавляют 100 мл дистиллированной воды, 3—4 капли индикатора (N-фенилантраниловой кислоты — 10—15 капель) и титруют раствором соли Мора. Параллельно проводят холостой опыт с 20 мл дистиллированной воды.	$$X = \frac{(V_1 - V_2)\, K \cdot F}{V},$$ где X — бихроматная окисляемость, или так называемое химическое потребление кислорода (ХПК), мг О/л; V_1 — объем раствора соли Мора, израсходованного в холостом опыте, мл; V_2 — объем раствора соли Мора, израсходованного на титрование пробы, мл; K — поправка к нормальности раствора соли Мора; F — коэффициент, равный 400 для 0,05 н. раствора и 2000 для 0,25 н. раствора; V — объем пробы, мл	Определению мешают хлориды, иодиды, бромиды. Сильнозагрязненные воды перед определением разбавляют

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
	0,2 н. раствор дихромата (бихромата) калия в серной кислоте (9,8 г $K_2Cr_2O_7$, высушенного в течение 2 ч при 105° С, растворяют в 500 мл дистиллированной воды и прибавляют 500 мл H_2SO_4 ч.д.а.); 0,1 н. раствор железо(II)-аммоний-сульфата — соли Мора (39,2 г $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot H_2O$ растворяют в 1 л дистиллированной воды, содержащей 20 мл концентрированной H_2SO_4; нормальность раствора устанавливают по 0,1 н. раствору перманганата калия); индикаторы: ферроин, дифениламин, N-фенилантраниловая кислота (см. п. 4.3.30.3); ортофосфорная кислота ч. д. а.; сульфат серебра	Колбы конические на 250 и 500 мл; цилиндры мерные на 250 мл; градуированные пипетки на 5 и 10 мл; пипетки на 10 мл; бюретка на 25 мл с краником. Весы технические; водяная баня

Продолжение

Методика	Расчет	Примечания
Определение в присутствии трудноокисляемых веществ. К 20 мл пробы, содержащим не более 40 мг хлорид-ионов, прибавляют 1 г сульфата ртути, 5 мл концентрированной серной кислоты, 10 мл титрованного раствора дихромата калия, 30 мл концентрированной серной кислоты, насыпают 0,4 г сульфата серебра и кипятят 2 ч. Конец определения см. выше		В пробу вводят катализатор — сульфат серебра при наличии трудноокисляемых органических веществ и сульфат ртути (15 мг на 1 мг хлорид-ионов) при содержании хлоридов выше 100 мг/л
Определение в присутствии сульфидов. К пробе объемом 20 мл прибавляют 10 мл раствора дихромата, 5 мл концентрированной серной кислоты, дают постоять 10—20 мин и прибавляют 1 г сульфата ртути, 30 мл концентрированной серной кислоты, 0,4 г сульфата серебра. Конец определения см. выше		
Определение в присутствии нелетучих органических веществ. 50—250 мл пробы выпаривают в конической колбе досуха, прибавляют 10 мл раствора серно-хромовой смеси (время стекания со стенок не менее 1 мин) и 100 мг сульфата серебра. Перемешав содержимое колбы, его нагревают до кипения, кипятят 5 мин. Охлаждают 20—30 мин, переводят в коническую колбу вместимостью до 500 мл, доводят объем дистиллированной водой до 100—150 мл, добавляют 2,5 мл фосфорной кислоты и титруют раствором соли Мора в присутствии индикатора. Параллельно ставят холостой опыт: кипятят 10 мл серно-хромовой смеси с сульфатом серебра и оттитровывают солью Мора в присутствии индикатора.	$X = \frac{(V_1 - V_2) KF}{V}$, где K — коэффициент для приведения концентрации раствора к точно 0,1 н.; F — коэффициент, равный 800 для 0,1 н. раствора соли Мора; другие обозначения расшифрованы выше	—

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
	0,05 н. раствор дихромата (бихромата) калия в серной кислоте; 0,05 н. раствор железо(II)-аммонийсульфата (соли Мора); сульфат серебра; индикаторы: ферроин, дифениламин или N-фенилантраниловая кислота (см. п. 4.3.30.3); кальцинированная сода (карбонат натрия); концентрированная серная кислота; дробленая пемза	Фарфоровые чашки; колбы мерные на 100, 250 и 500 мл; колбы со шлифами; обратный холодильник со шлифом; колбы конические на 500 мл; пипетки на 25 мл; бюретка на 25 мл с краником. Водяная баня; песчаная баня; весы технические

4.3.28. Определение биохимического потребления кислорода

Определение биохимического потребления кислорода (БПК) основано на установлении количества растворенного кислорода, израсходованного в опре-

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Прямое определение БПК в анализируемой воде	Реактивы, приведенные в п. 4.3.26.1 (см. «Прямое определение по Винклеру»)	Посуда, приведенная в п. 4.3.26.1 (см. «Прямое определение по Винклеру»). Термостат

Продолжение

Методика	Расчет	Примечания
Определение при малом содержании в воде органических веществ. 100—500 мл пробы выпаривают досуха с 25—50 мг кальцинированной соды на водяной бане, прибавляют 25 мл 0,05 н. раствора дихромата калия и оставляют на 3—5 мин. Раствор переносят в колбу с обратным холодильником. Туда же добавляют серную кислоту, которой промывают чашку, 100 мг сульфата серебра и кусочек пемзы. Колбу равномерно нагревают на песчаной бане в течение 30 мин, переносят содержимое в коническую колбу, доливают дистиллированную воду до объема 300 мл, прибавляют индикатор и титруют раствором соли Мора	$X=\frac{(V_1-V_2)\,0{,}05K\cdot 8\cdot 1000}{V}$, где 0,05 — нормальность раствора соли Мора; K — поправка к нормальности раствора соли Мора; 8 — грамм-эквивалент кислорода; другие обозначения расшифрованы выше	—

деленный промежуток времени на аэробное биохимическое разложение органических веществ, содержащихся в воде.

Методика	Расчет	Примечания
Воду (с потреблением кислорода до 6 мг/л) отбирают в бутыль вместимостью 2 л. Температура воды должна находиться в пределах 20±1° С. С помощью сифона заполняют 5 калиброванных склянок с притертыми пробками, применяемых для определения растворенного в воде кислорода. После трехкратного обмена воды склянки закрывают пробками так, чтобы под ними не оставалось пузырьков воздуха. В первой склянке растворенный кислород определяют тотчас же, в остальных четырех, сохраняющихся в термостате при 20°С,— через 2, 5, 7 и 10 сут по методике, приведенной в п. 4.3.26.1	$БПК_п=\frac{(A-a)\,1000}{V}$, где $БПК_п$ — биохимическое потребление кислорода, мг О/л; A — начальное количество кислорода, растворенного в воде, мг; a — количество кислорода в воде после n сут инкубации, мг; V — объем пробы, мл	При отборе воды во время цветения ее фильтруют через планктонную сеть № 20. Избыток кислорода удаляют отсасыванием из бутыли или пропусканием через воду сжатого воздуха

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Определение БПК с разбавлением анализируемой воды	Разбавляющая дистиллированная вода, выдержанная в течение нескольких дней при комнатной температуре в бутылях, закрытых марлей. Перед употреблением к ней прибавляют — по 1 мл на 1 л: фосфатный буферный раствор (pH 7,2); раствор сульфата магния (22,5 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в 1 л); раствор хлорида кальция (27,5 г $CaCl_2$ в 1 л); раствор хлорида железа (III) (0,25 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в 1 л) и хорошо перемешивают; реактивы, приведенные в п. 4.3.26.1; 40%-ный раствор сульфаминовой кислоты; 40%-ный раствор мочевины; 70%-ный раствор гидроксида калия; гидрокарбонат натрия; мембранные фильтры	Посуда, приведенная в п. 4.3.26.1 (см. «Прямое определение по Винклеру»); мерная колба на 1 л; сифонная трубка. Фильтровальная установка; термостат

Продолжение

Методика	Расчет	Примечания
Мерную колбу вместимостью 1 л с помощью сифона до половины заполняют разбавляющей водой (см. примечание), прибавляют пробу и доливают разбавляющую воду до метки. Исследуемая вода может содержать небольшое количество бактерий, поэтому для интенсификации биохимического процесса фильтруют через мембранный фильтр ~ 100 мл исследуемой воды. Биомассу с фильтра смывают небольшим количеством воды и переводят в колбу, содержащую 1 л разбавленной воды. Из этой колбы наполняют 5 калиброванных склянок. Одновременно 5 других склянок заполняют разбавляющей водой. В одной из склянок с пробой и в одной с разбавляющей водой сразу же определяют растворенный кислород. Оставшиеся 8 склянок помещают в термостат (20±1° С) и через 2, 4, 7, 10 сут определяют в них растворенный кислород. Склянки в термостате помещают пробками вниз в сосуд с небольшим количеством дистиллированной воды. Надежными считаются определения в тех пробах, где процесс нитрификации только начался. При содержании нитритов в склянке более 0,1 мг/л определение растворенного кислорода производят с азидом натрия либо по одному из описанных ниже вариантов. Вариант А. В кислородную склянку, заполненную доверху пробой, вводят пипеткой (погружаемой до дна) 2 мл раствора сульфата марганца и 2 мл раствора гидроксида калия. После перемешивания дают отстояться осадку, жидкость при помощи сифона сливают, в к осадку прибавляют 5 мл серной кислоты. Полученный раствор переносят в колбу, прибавляют 0,3 мл раствора сульфаминовой кислоты или 0,3 мл раствора мочевины, 2 мл раствора KI. Через 5 мин раствор титруют раствором тиосульфата в присутствии крахмала. Вариант Б. После растворения осадка гидроксида марганца в колбу для титрования прибавляют 1 г	$\text{БПК}_{\text{полн}} = \dfrac{\left[(A-a)-(B-b)\dfrac{C}{1000}\right]1000}{V}$, где $\text{БПК}_{\text{полн}}$ — полное биохимическое потребление кислорода, мг О/л; B — начальное количество растворенного кислорода в разбавляющей воде, мг; b — количество растворенного кислорода в разбавляющей воде после n суток инкубации, мг; C — количество разбавляющей воды, мл; другие обозначения расшифрованы выше	Степень разбавления должна обеспечить остаточное содержание растворенного кислорода в конце инкубации не менее 3—4 мг/л, а убыль кислорода — 4—5 мг/л. В разбавляющей воде должны отсутствовать щелочи, кислоты, активный хлор, хлорамины, медь и свинец в количестве свыше 0,01 мг/л, цинк — свыше 1 мг/л

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Определение БПК в воде, содержащей свободный хлор	40%-ный раствор сульфаминовой кислоты; 40%-ный раствор мочевины; 40%-ный раствор сульфата марганца (II); 70%-ный раствор гидроксида калия; раствор тиосульфата натрия (0,16 г безводного $Na_2S_2O_3$ растворяют в 100 мл дистиллированной воды); раствор сульфита натрия (3,55 г безводного Na_2SO_3 растворяют в 1 л воды); реактивы, приведенные в п. 4.3.26.1 (см. «Прямое определение по Винклеру»)	Посуда, приведенная в п. 4.3.26.1 (см. «Прямое определение по Винклеру»)

4.3.29. Определение радиоактивных элементов

4.3.29.1. Определение урана (ГОСТ 18921—73)

Фотометрический метод определения урана основан на образовании окрашенного в фиолетовый цвет соединения при взаимодействии урана (IV) с ар-

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Основной стандартный раствор нитрата уранила, 1 мл которого содержит 10^{-4} г урана (0,211 г нитрата уранила растворяют в небольшом количестве воды, подкисленной азотной кислотой, в мерной колбе вместимостью 1 л); рабочие стандартные растворы нитрата уранила с содержанием 0,01 и 0,001 мг урана в 1 мл (готовят из основного разбавлением последнего в 10 и 100 раз 4 н. раствором соляной кислоты); раствор для промывки (8 мл соляной кислоты 1 : 1, 4 мл 40%-ного раствора роданида аммония, 5 мл 1%-ного раствора кристаллвиолета разбавляют до объема 1 л дистиллированной водой); концентрированная соляная кислота; аскорбиновая кислота; цинк гранулированный; 4%-ный раствор щавелевой кислоты; 0,05%-ный раствор арсеназо III; 4н. раствор соляной кислоты; концентрированная азотная кислота; концентрированная хлорная кислота	Пипетки на 2, 5, 10, 25, 50 и 100 мл; пипетки с делениями на 1, 2 и 10 мл; мерные колбы на 50 мл; стаканы химические на 100 и 250 мл. Фотоэлектроколориметр с красным светофильтром ($\lambda = 650$ нм) и кюветами с толщиной слоя 20 и 50 мм; шкаф сушильный; водяная баня; весы аналитические

Продолжение

Методика	Расчет	Примечания
гидрокарбоната натрия и титруют выделившийся иод тиосульфатом натрия (см. п. 4.3.26.1)		
При наличии в воде активного хлора ее освобождают от него, добавляя по каплям в пробу раствор сульфита натрия или тиосульфата натрия. Дальнейшее определение биохимического потребления кислорода см. в методике анализа воды с разбавлением	Расчет производят по формуле для определения БПК в анализируемой воде с разбавлением	—

сеназо III; точность определения $\pm 10\%$. Определению мешают торий, цирконий, титан, редкоземельные элементы.

Методика	Расчет
Определение урана без отделения сопутствующих примесей. В химическом стакане выпаривают досуха 5—100 мл профильтрованной пробы. Остаток растворяют в 3,5 мл концентрированной соляной кислоты и доводят объем раствора дистиллированной водой до 10 мл. После охлаждения раствора к нему прибавляют предварительно обработанные соляной кислотой 5—6 гранул металлического цинка и 1 мг аскорбиновой кислоты. Помещают стакан на 9—10 мин в холодную воду, перемешивают и переносят раствор в мерную колбу (вместимость 50 мл). Стакан с цинком промывают 4 н. раствором соляной кислоты. Кислоту присоединяют к раствору в мерной колбе, туда же прибавляют 2 мл 4%-ного раствора щавелевой кислоты, 2 мл 0,05%-ного раствора арсеназо III, объем доводят до 50 мл 4 н. раствором соляной кислоты, перемешивают и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре. Для приготовления раствора сравнения в колбу на 50 мл к 20 мл 4 н. раствора соляной кислоты добавляют 2 мл 4%-ного раствора щавелевой кислоты, 2 мл 0,05%-ного раствора арсеназо III, доводят объем до метки 4 н. раствором соляной кислоты. Для построения калибровочного графика в 8 градуированных стаканов вносят соответственно 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24, 30 мкг урана, доводят объем до 10 мл 4 н. раствором соляной	$C = \frac{C_I}{V}$, где C — содержание урана, мкг; C_I — содержание урана, найденное по калибровочному графику, мкг; V — объем пробы, мл

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Реактивы, приведенные выше; 5%-ный раствор трилона Б; 40%-ный раствор роданида аммония; разбавленная 1 : 1 соляная кислота; 1%-ный раствор кристаллвиолета. Универсальная индикаторная бумага	То же; печь муфельная (до 900° С) с терморегулятором

Продолжение

Методика	Расчет
кислоты, прибавляют 1 мг аскорбиновой кислоты, 5—6 гранул металлического цинка и помещают стаканы в холодную воду на 9—10 мин. Далее см. приведенную выше методику. При наличии в пробе органических веществ аликвотную часть пробы упаривают до влажных солей, обрабатывают их 10 мл HNO_3, 3 мл HCl и 3 мл $HClO_3$, закрывают часовым стеклом, нагревают до просветления раствора, сняв стекло, выпаривают досуха. Остаток растворяют в 3,5 мл концентрированной соляной кислоты и обрабатывают по приведенной методике. Чувствительность метода 0,04 мг/л. Если в пробе присутствуют торий и цирконий, отбирают 2 аликвотные части. В одной определяют содержание урана (см. выше), вторую обрабатывают так же, но цинк к пробе не добавляют. Поскольку уран (VI) в 4 н. соляной кислоте тоже дает цветную реакцию, хотя и значительно менее чувствительную, полученные в этом случае результаты будут занижены на 10—15%. Влияние циркония (до 5000 мг/л) устраняют введением в пробы перед добавлением арсеназо III 2 мл 4%-ного раствора щавелевой кислоты. Такое же количество ее добавляют к растворам, используемым при построении калибровочного графика. В случае присутствия титана после обработки раствора цинком титан окисляют гидроксиламинхлоридом	
Определение урана с предварительным отделением его от примесей. Пробу объемом от 50 до 500 мл помещают в коническую колбу вместимостью 100—1000 мл. Если объем пробы не превышает 200 мл, прибавляют 20 мл 5%-ного раствора трилона Б (больше, если проба содержит железо), 5 мл 40%-ного раствора роданида аммония, объем доводят дистиллированной водой до 250 мл, по универсальной индикаторной бумаге нейтрализуют раствор до pH 5 и прибавляют 2,5 мл разбавленной 1 : 1 соляной кислоты. Взбалтывая, к раствору по каплям приливают 25 мл 1%-ного раствора кристаллвиолета. (При объеме пробы, превышающем 200 мл, количества всех реактивов удваивают). Объем доводят до 500 мл дистиллированной водой. Выпавший осадок через 1 ч фильтруют, промывают 5 раз промывным раствором. Осадок с фильтром подсушивают, переносят в фарфоровый тигель, озоляют и прокаливают в муфельной печи при 600°С в течение 1 ч. Прокаленный осадок после охлаждения растворяют при нагревании в 4—5 мл 4 н. раствора соляной кислоты и количественно переносят в стакан вместимостью 50 мл. Если осадок полностью не растворяется, его отфильтровывают, промывают 4 н. раствором соляной кислоты. Общий объем фильтрата и промывного раствора не должен превышать 12 мл. Затем к фильтрату прибавляют 1мг аскорбиновой кислоты, 5—6 гранул металлического цинка. Далее см. методику определения урана без отделения его от сопутствующих примесей. Для получения калибровочного графика готовят растворы, содержащие 0, 4, 8, 12, 16, 18, 22, 26, 30 мкг урана в 100—180 мл воды и обрабатывают их по методике. Чувствительность метода 0,008 мг/л	То же

4.3.29.2. Определение радия (ГОСТ 18912—73)

Метод основан на радиометрическом измерении активности радона и про-

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Раствор $BaCl_2$; 10%-ный раствор карбоната натрия; 2%-ный раствор карбоната натрия; эталонный раствор радия с содержанием $n \cdot 10^{-11}$ — $n \cdot 10^{-9}$ г радия; раствор соляной кислоты (1 : 1). Плотные бумажные фильтры (синяя лента)	Цилиндры мерные на 1 л; пипетки на 100 мл; воронки химические; стаканы химические на 250 мл; колбы для фильтрования под вакуумом; барботеры вместимостью 75 и 180 мл (по инструкции к прибору). Радиометр «Альфа-1»; насос форвакуумный

дуктов его распада. Точность определения ±30%.

Методика	Расчет
К пробе воды объемом 1 л прибавляют 100 мг растворенного $BaCl_2$ и нагревают. $Ba(Ra)CO_3$ осаждают 10%-ным раствором карбоната натрия. После отстаивания осадок фильтруют через бумажный фильтр, промывают 2%-ным раствором карбоната натрия и растворяют на фильтре горячим раствором соляной кислоты в стакане. Раствор переносят в барботер, продувают и запаивают. Следует фиксировать время и дату запайки барботера. Измерение радона осуществляют через 7—12 сут. Перевод радона в камеру из барботеров вместимостью 75 мл (объем раствора 40 мл) осуществляют следующим образом. К верхней трубке камеры резиновым шлангом присоединяют трубу-осушитель, заполненную наполовину силикагелем, наполовину — натронной известью. Второй конец трубки соединяют с горизонтальным концом запаянного барботера. Конец барботера, ведущего к камере, обламывают (под резиной) и медленно открывают кран камеры. Когда давление в камере и барботере уравнивается, кран камеры закрывают, обламывают верхний конец барботера и вновь открывают кран. Скорость тока воздуха должна обеспечить возможность счета пузырьков, проходящих через раствор. Воздух пропускают 10—15 мин, кран камеры закрывают, барботер отсоединяют и записывают время. Через 2,5—5 ч приступают к измерению. Перед введением радона из барботера вместимостью 180 мл (объем раствора 100 мл) запаянный барботер с раствором встряхивают 20—30 с и присоединяют к камере через осушитель. После выравнивания давлений в камере и барботере кран закрывают. На верхний конец барботера надевают короткую резиновую трубку с зажимом, у барботера отламывают верхний запаянный конец, осторожно вводят воздух и закрывают зажим. Радон выпускают из барботера вплоть до момента выравнивания давлений, не отсоединяя его от камеры. После этого закрывают кран камеры, открывают верхний зажим барботера и повторяют описанную операцию 4—6 раз. Переведение радона из барботера в камеру требует 10—15 мин. Продолжительность измерения радона определяется уровнем скорости счета:	$A=\frac{K(N-N_ф)}{(1-e^{-\lambda t})V}$, где A — содержание радия, Ки/л; N — скорость счета пробы, имп/мин; $N_ф$ — скорость счета фона камеры, имп/мин; e — основание натуральных логарифмов; λ — константа распада радона; t — время накопления радона в барботере, мин; V — объем воды, взятый для анализа, мл; K — калибровочная постоянная, определяемая по формуле $K=\frac{Q(1-e^{-\lambda t})}{N-N_ф}$, где Q — количество радия в эталоне; остальные обозначения расшифрованы выше. Калибровочная постоянная для прибора «Альфа-1» находится в пределах $(3—5)\cdot10^{-13}$ Ки/(имп/мин)

Скорость счета, имп/мин	Продолжительность измерения, мин	
	Проба	Фон
До 30	20	10
30	10	10

Эманационные камеры продувают чистым воздухом с помощью воздуходувки или форвакуумного насоса в течение нескольких часов. Если продуваемые камеры соединяются последовательно, на вход последней подсоединяют осушитель. Фон камеры после продувания измеряют не ранее чем через 3—4 ч

4.3.29.3. Определение стронция-90 [ГОСТ 18913—73]

Радиохимический метод определения стронция основан на концентрации стронция-90 из большого объема воды соосаждением с карбонатом кальция, выделении и радиохимической очистке стронция-90, накоплении и выделении до-

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Раствор индикатора кислотного хромтемносинего (0,5 г индикатора растворяют в 10 мл аммиачного буферного раствора, доводят объем до 100 мл этанолом); аммиачный буферный раствор (54 г хлорида аммония растворяют в 350 мл концентрированного аммиака и разбавляют дистиллированной водой до объема 1 л); 0,05 н. раствор трилона Б (9,3 г трилона Б растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л. Титр раствора трилона Б устанавливают по титрованному раствору хлорида кальция); 0,05 н. раствор сульфата магния (6,16 г сульфата магния растворяют в 1 л дистиллированной воды); 10%-ный раствор карбоната натрия; 0,5%-ный раствор хлорида железа (III); аммиак, не содержащий карбоната аммония (в литровую колбу с холодильником помещают 600—700 мл 25%-ного раствора аммиака, прибавляют 10 мл 2%-ного раствора гидроксида натрия и закрывают пробкой с трубкой, заполненной натронной известью. Смесь перемешивают и оставляют на 1—2 ч. Во второй колбе упаривают 600—800 мл дистиллированной воды на 1/3 объема. Колбу закрывают пробкой с двумя трубками. В одной трубке (короткой) содержится натронная известь, длинная трубка соединяется с холодильником первой колбы, которая нагревается на водяной бане. Аммиак перегоняется, охлаждается в холодильнике и поглощается дистиллированной водой. Насыщение аммиаком ведется до первоначального объема); 6 н. раствор азотной кислоты (435 мл концентрированной азотной кислоты (пл. 1,38 г/см^3) разбавляют дистиллированной водой до объема 1 л); 6 н. раствор уксусной кислоты (343 мл ледяной уксусной кислоты разбавляют дистиллированной водой до объема 1 л); 6 н. раствор ацетата аммония (462 г ацетата аммония растворяют в дистиллированной воде и разбавляют раствор до объема 1 л); 2 н. раствор азотной кислоты (к 1 объему 6 н. раствора азотной кислоты приливают 2 объема дистиллированной воды); 5%-ный раствор серной кислоты (2,5 мл концентрированной серной кислоты (пл. 1,83 г/см^3) приливают к 93,7 мл дистиллированной воды); 1,5 н. раствор хромата натрия (258 г хромата натрия растворяют в дистиллированной воде и разбавляют раствор до объема 1 л); раствор хлорида кальция — 40 г/л по кальцию (219 г хлорида кальция растворяют в дистиллированной воде и разбавляют полученный раствор до объема 1 л); насыщенный раствор щавелевой кислоты (к 100 мл дистиллированной воды прибавляют кислоту до прекращения растворения); насыщенный раствор карбоната аммония; титрованный раствор нитрата стронция (6 г ни-	Цилиндры мерные на 2 л; пипетки на 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 мл; колбы мерные на 50 мл; бюретка с краником на 25 мл; тигли фарфоровые; стаканы химические на 100, 200 и 300 мл; воронки химические; эксикатор. Центрифуга лабораторная; установка малофоновая типа УМФ; печь муфельная (900° С) с терморегулятором; плитка электрическая; весы аналитические и технические

черного изотопа иттрия-90 и измерении его β-активности. Химический выход стронция после отделения его от кальция определяют трилонометрически. Чувствительность метода $5 \cdot 10^{-12}$ Ки/л.

Методика	Расчет
Выделение стронция-90. В 10 л пробы вносят по 50 мг/л (в пересчете на металл) нитратных растворов носителей стронция, бария, лантана и церия и добавляют раствор хлорида кальция 20 мг/л (по кальцию). Перемешивают, нагревают до 80° С, прибавляют 10%-ный раствор карбоната натрия из расчета 580 мг/л для осаждения карбоната кальция. Воду с осадком отстаивают 2—3 ч, сливают, осадок растворяют в нескольких миллилитрах концентрированной азотной кислоты и разбавляют дистиллированной водой до объема 50—100 мл. Раствор переносят в стакан вместимостью 200—300 мл, добавляют 10 мл 0,5%-ного раствора хлорида железа (III), нагревают до кипения и осаждают гидроксид железа (III) аммиаком, не содержащим CO_2. Осадок отделяют, промывают 2—3 раза слабым раствором аммиака и отбрасывают. Раствор и промывные воды нейтрализуют 6 н. раствором азотной кислоты, прибавляют 1 мл 6 н. раствора уксусной кислоты, 2 мл 6 н. раствора ацетата аммония, нагревают до 70—80° С и добавляют 1—2 мл 1,5 н. раствора хромата натрия. После осаждения хромата бария осадок отделяют, промывают разбавленным раствором ацетата аммония и отбрасывают. К оставшемуся раствору прибавляют хлорид железа (III) и повторяют осаждение гидроксида железа. После этого добавляют аммиак до пожелтения раствора и насыщенный раствор карбоната аммония до полноты осаждения карбоната стронция. Выпавший осадок отстаивают 2—3 ч, проверяют полноту осаждения, центрифугируют, промывают водой, растворяют в концентрированной азотной кислоте и разбавляют дистиллированной водой до объема 50 мл. Затем замеряют объем азотнокислого раствора и отбирают 1 мл для определения химического выхода носителя стронция. После этого вносят 50 мг в пересчете на металл раствора носителя иттрия и оставляют на 6 дней для 75%-ного накопления иттрия-90. Затем осаждают свободным от углекислоты аммиаком гидроксид иттрия и отмечают время отделения иттрия-90 от стронция-90. Осадок гидроксида иттрия 2—3 раза промывают слабым раствором аммиака, подсушивают на фильтре и во взвешенном тигле прокаливают при 900° С. Осадок взвешивают, наносят на мишень и на малофоновой установке измеряют радиоактивность.	$A = \dfrac{(N - N_ф)\,K}{f_1 f_2 V p_1 p_2}$, где A — активность стронция-90, Ки/л; N — скорость счета выделенного препарата иттрия-90, имп/мин; $N_ф$ — скорость счета фона установки, имп/мин; K — коэффициент пересчета, Ки/(имп/мин) (определяется с помощью прилагаемых к установке эталонов); f_1 — поправка на распад иттрия-90 за время, прошедшее с момента отделения иттрия-90 от стронция-90 до момента измерения активности; f_2 — поправка на неполноту накопления иттрия-90 в растворе стронция-90 (при времени накопления 6 сут f_2 равно 0,75); V — объем воды, взятой для анализа, л; p_1 — поправка на выход носителя стронция; p_2 — поправка на выход носителя иттрия

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
трата стронция помещают в мерную колбу на 100 мл, растворяют в 2 н. растворе азотной кислоты и доливают дистиллированную воду до метки. Отбирают в 3 стакана (вместимостью 100 мл) по 1 мл раствора и добавляют по 30 мл дистиллированной воды, 5 мл 5%-ной серной кислоты и равные объемы этанола. Перемешивают и оставляют на ночь. Затем фильтруют сульфат стронция через плотный бумажный фильтр, высушивают в сушильном шкафу на воронках. Озоляют и прокаливают в муфельной печи в фарфоровых прокаленных до постоянной массы тиглях при температуре 800° С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе, взвешивают на аналитических весах. Среднее из трех полученных результатов принимают за титр раствора носителя стронция); титрованный раствор нитрата бария (готовят аналогично); титрованный раствор нитрата иттрия (6 г нитрата иттрия помещают в мерную колбу на 100 мл, растворяют в 2 н. растворе азотной кислоты и разбавляют дистиллированной водой до метки. В 3 стакана вместимостью 100 мл каждый отбирают по 1 мл раствора, прибавляют по 30 мл дистиллированной воды, нагревают до 60—70° С, приливают по 10 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты и подщелачивают раствором аммиака до pH 10,5. После осаждения осадков проверяют на полноту осаждения, прибавляя насыщенный раствор щавелевой кислоты. Через 4—5 ч осадки оксалатов иттрия отфильтровывают через плотный бумажный фильтр, высушивают в сушильном шкафу, озоляют и прокаливают в фарфоровых тиглях при 900—1000° С до постоянной массы. Прокаленные осадки после охлаждения в эксикаторе взвешивают. Среднее из трех результатов принимают за титр носителя иттрия); титрованные растворы нитратов церия и лантана (готовят аналогично)	

4.3.30. Индикаторы и органические реактивы, применяемые при

4.3.30.1. Кислотно-основные индикаторы

Наиболее распространенное название	Другие названия
Индивидуальные индикаторы	
Бромтимоловый синий	Дибромтимолсульфофталеин; бромтимолбляу

Продолжение

Методика	Расчет
Определение выхода носителя стронция. 1 мл азотнокислого раствора выпаривают досуха и в течение 1 ч высушивают в сушильном шкафу при 130—140° С. Остаток охлаждают в эксикаторе и добавляют 10 мл ацетона для экстрагирования нитрата кальция. Операцию проводят в течение 1 ч при перемешивании. Раствор отфильтровывают через смоченный ацетоном фильтр и промывают 5 мл ацетона. Осадок растворяют в небольшом количестве горячей воды и собирают в стакан. К раствору прибавляют одну каплю азотной кислоты, высушивают и повторяют экстракцию ацетоном. Осадок нитрата стронция растворяют в горячей воде, прибавляют 5 мл 0,05 н. раствора сульфата магния, 2 мл аммиачного буферного раствора, 8—10 капель раствора хромтемносинего, доводят объем дистиллированной водой до 100 мл и при перемешивании титруют 0,05 н. раствором трилона Б до изменения цвета раствора от винно-красного до неизменяющегося синего с сиреневым оттенком. В аналогичных условиях титруют 5 мл 0,05 н. раствора сульфата магния. Объем трилона Б, израсходованного на связывание ионов стронция, определяют по разности результатов двух определений. 1 мл 0,05 н. раствора трилона Б соответствует 2,19 мг стронция	

анализе воды и реагентов

Концентрация, приготовление	Интервал перехода pH	Окраска индикатора	
		в более кислой среде	в более щелочной среде
а) 0,1%-ный раствор индикатора в 20%-ном спирте б) 0,1%-ный водный раствор (0,1 г индикатора растирают с 0,6 мл 0,1 н. NaOH и добавляют воду до объема 100 мл)	6,0—7,6	Желтая	Синяя

Наиболее распространенное название	Другие названия
β-Динитрофенол	2,6-Динитрофенол
Кристаллический фиолетовый	Гексаметилрозанилин хлористоводородный; кристаллвиолет
Метиловый желтый	Диметиламиноазобензол; диметиловый желтый; метилгельб; диметилгельб; масляно-желтый
Метиловый красный	Диметиламиноазобензол-о-карбоновая кислота; метилрот
Метиловый оранжевый	п-Диметиламиноазобензолсульфокислый натрий; метилоранж; гелиантин; оранж III
α-Нафтолфталеин	—
п-Нитрофенол	—
Тимоловый синий	Тимолсульфофталеин; тимолбляу
Феноловый красный	Фенолсульфофталеин; фенолрот
Фенолфталеин	—
Смешанные индикаторы	
Метиловый желтый + метиленовая синяя	См. выше Тетраметилдиаминофенотиазин; метиленбляу
Метиловый красный + метиленовая синяя	См. выше

4.3.30.2. Комплексометрические индикаторы [ГОСТ 10398—71]

Наиболее распространенные названия	Другие названия	Концентрация, приготовление
Ализариновый красный С	Ализарин S; ализаринсульфонат-натрий; натриевая соль 1,2-диоксиантрахинон-3-сульфокислоты; ализаринрот	0,05%-ный водный раствор

Продолжение

Концентрация, приготовление	Интервал перехода pH	Окраска индикатора	
		в более кислой среде	в более щелочной среде
0,04; 0,05 и 0,1%-ные водные растворы	2,4—4,0	Бесцветный	Желтая
1%-ный водный раствор	0,5—2,0	Желтая	Синяя
0,01 и 0,1%-ные растворы индикатора в 90%-ном спирте	2,9—4,0	Красная	Желтая
0,1%-ный раствор индикатора в 60%-ном спирте	4,4—6,2	»	»
0,05 или 0,1%-ный водный раствор	3,1—4,4	»	Оранжево-желтая
0,1 и 1%-ные растворы индикатора в 70%-ном спирте	7,4—8,6	Желто-розовая	Сине-зеленая
1%-ный водный раствор	5,6—6,8	Бесцветный	Желтая
0,4%-ный водный раствор (0,4 г натриевой соли тимолового синего растворяют в воде, доводят объем до 100 мл и добавляют NaOH или HCl до pH, близкого к точке перехода)	1-й переход 1,2—2,8; 2-й переход 8,0—9,6	Красная Желтая	» Синяя
0,1%-ный раствор индикатора в 20%-ном спирте	6,8—8,0	»	Красная
0,1; 0,5 и 1,0%-ные растворы индикатора в 60—70%-ном спирте	8,2—10,0	Бесцветный	Пурпурная
0,1%-ные растворы индикаторов в 96%-ном спирте смешивают в соотношении 1 : 1 по объему	4,4—6,2	Сине-фиолетовая	Бесцветный со слабо-зеленоватым оттенком
0,1 и 0,2%-ные растворы индикаторов в 96%-ном спирте смешивают в соотношении 2 : 1 по объему	4,4—6,2	Красно-фиолетовая	Зеленая

Определяемые ионы	Условия определения	Переход окраски
F^-	Совместно с хлоридом цирконила, pH среды 3,1—4,4	Слабо-розовая — желтая

Наиболее распространенные названия	Другие названия	Концентрация, приготовление
Бериллнон II ИРЕА	Тетранатриевая соль 3,6-дисульфонафтол-(8-азо-7′)-1′,8′-диокси-3′,6-дисульфонафталина	0,02; 0,05%-ные водные растворы; сохраняются в течение месяца
Глицинтимоловый синий	—	а) 1%-ная смесь индикатора с сухим NaCl б) 0,1%-ный водный раствор
Кальцион	—	0,1%-ный водный раствор, сохраняется в течение месяца
Кислотный хромсиний К	Хромтемносиний кислотный	а) 0,5; 2%-ные смеси индикатора с сухим NaCl б) 0,5—1,0%-ный раствор (0,5—1,0 г индикатора растворяют в 20 мл буферного раствора — 10 г NH_4Cl и 50 мл 25%-ного аммиака в 500 мл раствора — и доводят объем до 100 мл спиртом)
Кислотный хромчерный специальный	Хромоген черный специальный ЕТ ОО; эриохромчерный Т	а) см. «Кислотный хромсиний К» б) то же в) 4,5%-ный спиртовой раствор (смешивают 4,5 г хлорида гидроксиламина с 0,5 г эриохромчерного и растворяют в 100 мл спирта). Раствор «б» хромтемносинего устойчив длительное время; эриохромчерного Т — 10 дней; раствор «в» выдерживают 6 недель. Хранят растворы в темноте
Ксиленоловый оранжевый	—	0,1; 0,5%-ные спиртовые растворы
Метилтимоловый синий	—	1%-ная смесь индикатора с сухим NaCl или KNO_3
Мурексид	Аммонийная соль пурпуровой кислоты; пурпурат аммония	а) 0,2%-ная смесь индикатора с сухим NaCl б) 0,05%-ный раствор, годен двое суток
Сульфарсазен	Плюмбон ИРЕА; 4″-нитробензол-(1″, 4)-диазоамино-(1-азо-1′)-бензол-2″-арсоно-4′-сульфонат натрия	0,05 г реагента растворяют в 100 мл раствора тетраборнокислого натрия

Продолжение

Определяемые ионы	Условия определения	Переход окраски
Be^{2+}	pH среды 12—13,2	Голубая — фиолетовая
Mg^{2+}	pH среды 9,5—10,0	Фиолетово-синяя — красно-фиолетовая
Cu^{2+}	pH среды 5,5—6,0	Синяя — желтовато-зеленая
Ca^{2+}	pH среды 12	Розовая — голубая
Ca^{2+}, Mg^{2+}	pH среды 9,5—10	Розовая — серо-голубая
Ca^{2+}	pH среды 10; добавление комплексоната Mg	Винно-красная — синяя
Mg^{2+}	pH среды 10	» »
Al^{3+}	pH среды 5,5—6,0 (обратное титрование раствором $ZnSO_4$)	Желтая — красная
Co^{2+}	pH среды 5,5—6	Фиолетовая — оранжевая
Pb^{2+}	pH среды 5,5—6	Фиолетово-красная — лимонно-желтая
Ca^{2+}	pH среды 12	Синяя — серая
Mn^{2+}	pH среды 9,5—10	» »
Sr^{2+}	pH среды 12	» »
Ca^{2+}	pH среды ⩾ 12	Красная — фиолетовая
Pb^{2+}	pH среды 9,8—10	Оранжево-розовая — лимонно-желтая
Zn^{2+}	pH среды 9,3—9,6	То же

Наиболее распространенные названия	Другие названия	Концентрация, приготовление
Сульфосалициловая кислота	—	5, 10, 30%-ные водные растворы
Флуорексон С	Кальцеин; флуоресцеинкомплексон	а) 2%-ный водный раствор б) 1%-ная смесь индикатора с NaCl или KNO_3
Хромазурол С	Эриохромазурол S; бриллиантбляу В	0,1—0,4%-ные водные растворы, сохраняются в течение месяца
Крезолфталексон	Фталеинкомплексон; металлфталеин; фталеин; пурпурный	а) 1%-ный водно-аммиачный раствор (индикатор растворяют в 5 мл концентрированного аммиака, доводят объем водой до 100 мл) б) 0,5%-ный водный раствор в) раствор смеси 0,1 г фталеинкомлексона, 0,005 г метилового красного и 0,005 г диаминового зеленого в 100 мл воды

4.3.30.3. Окислительно-восстановительные индикаторы

Наиболее распространенные названия	Другие названия	Концентрация, приготовление
Батофенантраинл	—	0,08%-ный раствор в изоамиловом спирте
α, α′-Дипиридил	2, 2′-Дипиридил (комплекс с Fe^{2+})	а) растворяют индикатор в разбавленной HCl б) 2,5 г индикатора растворяют в 25 мл HCl и доводят водой объем до 500 мл
Дифениламин	—	0,5 г сульфата дифениламина растворяют в 100 мл серной кислоты пл. 1,84; раствор вливают в 20 мл воды
Дифениламинсульфонат натрия или бария	—	0,05; 0,2%-ные водные растворы
Диэтилпарафенилендиамин	—	0,1 г п-фенилендиаминоксалата (или 0,15 г сульфата) растворяют в 100 мл воды, добавляют 2 мл 10%-ного раствора H_2SO_4; хранят в темной склянке

Продолжение

Определяемые ионы	Условия определения	Переход окраски
Fe^{3+}	pH среды 2—3	Красная — желтая
Ca^{2+}, Sr^{2+}	pH среды > 12	Ярко-зеленая флуоресценция — слабо-розовая, почти бесцветная
Al^{3+}	pH среды 4—5	Фиолетовая — оранжевая
Fe^{3+}	pH среды 2 (в присутствии смеси монохлоруксусной кислоты и ацетата натрия)	Сине-зеленая — золотисто-оранжевая
Mg^{2+}	В присутствии 6,75 мл концентрированного раствора аммиака и 0,25 г NH_4NO_3	Фиолетовая — зеленовато-желтая
Ba^{2+}, Sr^{2+}	pH среды 11; в присутствии этанола	Красно-фиолетовая — бледно-фиолетовая
Ca^{2+}	pH среды 10—11	Красная — слабая серая
Mg^{2+}	pH среды 10; в присутствии этанола	—

E_0, В	Окраска форм	
	окисленной	восстановленной
...	Бесцветная	Розовая
1,00	Бледно-голубая	Малиново-красная
1,00	»	»
0,76	Фиолетовая	Бесцветная
0,84	Красно-фиолетовая	»
...	Розовая	»

Наиболее распространенные названия	Другие названия	Концентрация, приготовление
n-Фенилантраниловая кислота	—	а) 0,25 г индикатора растворяют в 12 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия и доводят объем водой до 250 мл б) 0,1%-ный раствор в 0,2%-ном растворе Na_2CO_3 в) 0,2%-ный водный раствор
о-Толидин	—	0,1; 0,135%-ные растворы (1,0 или 1,35 г *о*-толидинхлорида растворяют в 500 мл воды и смешивают с 500 мл разбавленной соляной кислоты — 150 мл концентрированной HCl в 350 мл воды)
Ферроин	о-Фенантролин + $FeSO_4$; 1,10-фенантролин (комплекс с Fe^{2+})	0,025 М водный раствор (1,488 г моногидрата фенантролина или 1,624 г фенантролинхлорида и 0,645 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ растворяют в воде и доводят объем до 100 мл)

4.3.30.4. Адсорбционные индикаторы

Наиболее распространенное название	Другие названия	Концентрация, методика приготовления
Индикаторы обычные		
Бромкрезоловый зеленый	Бромкрезоловый синий	а) 1%-ный раствор в 20%-ном спирте б) 0,2%-ный раствор (0,2 г индикатора растворяют в 6 мл NaOH, добавляют 5 мл спирта и доводят объем водой до 100 мл)
Дифенилкарбазид	1,5-Дифенилкарбогидразид	1%-ный спиртовой раствор, годен 2—3 сут
Дифенилкарбазон	—	0,2%-ный спиртовой раствор
Крахмал растворимый	—	0,25; 0,5%-ные водные растворы, консервируют 0,125 г салициловой кислоты или 1,2 мл хлороформа
Индикаторы флуоресцентные		
Морин	3, 5, 7, 2′, 4′-Пентаоксифлавон	0,02%-ный спиртовой раствор; устойчив

Продолжение

E_0, В	Окраска форм	
	окисленной	восстановленной
1,08	Красно-фиолетовая	Бесцветная
0,81 (pH 1) 0,75 (pH 2) 0,69 (pH 3)	Желтвя (в нейтральной среде — зелено-синяя)	»
1,20	Бледно-голубая	Красная

Ион		Изменение окраски
титрующего раствора	определяемый	
Ag^+	Cl^-	Фиолетовая—зеленоввто-голубая
Hg_2^{2+}	Cl^-, Br^-	Бесцветный раствор—фиолетовый
Ag^+	Cl^- Br, I^- CNS^-	Светло-красная—фиолетовая Желтая—зеленая Розовая—синяя
$S_2O_3^{2-}$	I^-	Синий—бесцветный
—	Be^{2+}	Зеленая—желтая

Наиболее распространенное название	Другие названия	Концентрация, методика приготовления
Эозин	Тетрабромфлуоресценн	0,5%-ный водный раствор Na-соли или 0,1%-ный раствор эозина в 70%-ном спирте
Хромотроповая кислота	1,8-Диоксинафталин-3,6-дисульфокислота	2; 10%-ные водные растворы (предварительно реактив очищают активированным углем в растворе 30%-ного ацетата натрия при подогреве на кипящей бане; фильтрат обрабатывают концентрированным раствором гидросульфита натрия до желтого цвета, подкисляют HCl по конго. Выделившуюся при охлаждении хромотроповую кислоту промывают 50 мл 10%-ного раствора NaCl, 50 мл спирта и высушивают при 50—70° С)

Индикаторы смешанные

Бромфеноловый синий + дифенилкарбазон	См. выше	0,05 г бромфенолового синего и 0,5 г дифенилкарбазона растворяют в 100 мл 96%-ного спирта; хранят в темной склянке
Эозин + метиловый желтый+светлая зелень	См. выше и п. 4.3.30.1, натриевая соль диэтилдибензилдиаминотрифенилкарбинолтрисульфоновой кислоты	300 мг эозина и 5 г метилового желтого растворяют в 150 мл ацетона и добавляют 3,5 г светлой зелени и 50 мл воды

4.3.30.5. Органические реактивы

Наиболее распространенное название	Концентрация, методика приготовления	Определяемые ионы или соединения	Окраска образующегося соединения
Алюминон (аммонийная соль ауринтрикарбоновой кислоты)	а) 0,05%-ный водный раствор б) в порциях воды по 100 мл растворяют: 138 г ацетата аммония, 126 мл концентрированной соляной кислоты, 0,9 г алюминона, 10 г желатина.	Al^{3+}; pH среды 4,0	Оранжево-красная

Продолжение

Ион		Изменение окраски
титрующего раствора	определяемый	
Ag^+	Cl^-, Br^-, I^-, CrO_4^{2-}	Нарастание желто-зеленой флуоресценции
—	Формальдегид	Нарастание пурпурной окраски

Hg_2^{2+}	Cl^-	Нарастание желто-фиолетовой окраски
Ag^+	Тетрафенилбораты	Зеленая—красно-фиолетовая

Продолжение

Наиболее распространенное название	Концентрация, методика приготовления	Определяемые ионы или соединения	Окраска образующегося соединения
	Полученные растворы сливают в мерную колбу на 1 л, доводят водой до метки, перемешивают и через сутки фильтруют через стеклянную вату; pH раствора должно быть равным 3,8—4,0 (проверяют электрометрически). Сохраняется раствор 6 мес		

Продолжение

Наиболее распространенное название	Концентрация, методика приготовления	Определяемые ионы или соединения	Окраска образующегося соединения
Арсеназо III (уранон; бензол-2′-арсоновая кислота-(1′-азо-2)-бензол-2″-арсоновая кислота-(1″-азо-7)-1,8-диоксинафталин-3,6-сульфокислота)	0,05 г реактива растворяют в 99,95 мл воды	U (IV); pH среды 1,7	Фиолетовая
Барбитуровая кислота	Смешанный реактив с пиридином (3 г барбитуровой кислоты ч. д. а. всыпают в небольшое количество воды, добавляют 15 мл пиридина (т. кип. 114—115° С) и взбалтывают до растворения; приливают 3 мл концентрированной HCl и водой доводят объем до 50 мл)	Цианиды (с пиридином)	Пурпурная
Бензидин	5%-ный раствор гидрохлорида бензидина в разбавленной 2 : 98 HCl	То же	»
п-Диметиламинобензалидинроданид	0,03%-ный раствор в ацетоне; при хранении в темной склянке устойчив в течение двух недель	Цианиды (аргентометрия)	Красная
Диметилглиоксим	1%-ный спиртовой раствор	Ni^{2+} (осаждение)	»
Дитизон (дифенилдитиокарбазон)	0,01; 0,002; 0,001 и 0,0005%-ные растворы предварительно очищенного дитизона в четыреххлористом углероде; сохраняют под слоем 1%-ной H_2SO_4 в склянке из темного стекла в холодном месте	Hg^{2+}; pH среды 4,7 Zn^{2+}; pH среды 4,5—4,8 Ag^{+}; pH среды 1,5—2,0	Оранжево-желтая Розовая Желтая
Диэтиламин	1%-ный (по объему) водный раствор	CS_2 (образование диэтилдитиокарбамата меди)	Желто-коричневая
Диэтилдитиокарбамат натрия	1%-ный водный раствор; при хранении в темной склянке устойчив в течение месяца	Cu^{2+}	То же

Продолжение

Наиболее распространенное название	Концентрация, методика приготовления	Определяемые ионы или соединения	Окраска образующегося соединения
Комплексон III ЭДТА (этилендиаминтетраацетат натрия), трилон Б, версен, хелатон 3	0,05 М водный раствор	Ca^{2+}; pH среды 12—13 Mg^{2+}; pH среды 10	Бесцветное »
Нитрозо-Р-соль (1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфонат натрия)	0,1%-ный водный раствор	Co^{2+}	...
Пиридин	60 мл пиридина (т. кип. 114° С) смешивают с 40 мл воды и 10 мл концентрированной HCl	Цианиды (с барбитуровой кислотой или бензидином)	Красная
Стильбазо (диаммониевая соль стильбен-4,4′[(азо-1)-3,4-диоксибензол]2,2′-дисульфокислоты)	0,05—0,1%-ные водные растворы; хранят в склянке из темного стекла, устойчив до 2 мес	Al^{3+}; pH среды 5,2—5,6	Розовая
Тетрафенилборат натрия	34,2 г реактива растворяют в воде, добавляют 20 мл 10%-ного раствора $Al_2(SO_4)_3$, доводят объем до 1 л; фильтруют через слой оксида алюминия марки «Для хроматографии»	K^+ (осаждение)	...
Тиоацетамид	2%-ный водный раствор; сохраняется 3 сут	$S_2O_3^{2-}$	...
1,10-Фенантролин (ортофенантролин)	0,1; 0,2; 0,5%-ные водные растворы ортофенантролинхлорида (моногидрат ортофенантролина растворяют в воде, подкисленной 2—3 каплями концентрированной соляной кислоты); хранят в темной склянке на холоду	Fe^{2+}; pH среды 3—3,5	Оранжево-красная
Эриохромцианин Р (хромоксанцианин Р)	0,1%-ный водный раствор, применяют через 3 недели после приготовления	Al^{3+}; pH среды 5,4	Фиолетовая

4.4. МЕТОДЫ САНИТАРНО-БАКТЕРИОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВОДЫ (ГОСТ 18963—73)

4.4.1. Отбор, хранение и транспортировка проб воды

4.4.1.1. Общие требования

При отборе проб для санитарно-бактериологического анализа следует пользоваться стерильными стеклянными флаконами вместимостью 0,5 л с притертыми, каучуковыми или корковыми пробками. Флаконы следует держать закрытыми до момента их наполнения; заполняют их без ополаскивания и сразу же закрывают пробкой.

При отборе проб из поверхностных водоисточников флаконы следует наполнять не близко от берега и не на большой глубине, если для этого пользуются плавучим водозабором. Отбор глубинных проб требует специальной аппаратуры. При отборе проб из магистрали водоразборный кран обжигают и в течение 10—15 мин спускают через него воду. Количество отбираемой воды определяется задачами анализа: для счета колоний отбирают 5—10 мл, для определения бактерий — показателей фекального загрязнения — 400—500 мл. Если отбираемая вода содержит следы остаточного хлора или хлорамина, во флаконы перед отбором проб вносят 10 мг тиосульфата натрия (при объеме пробы 500 мл).

При транспортировке проб следует избегать резких толчков, приводящих к намоканию пробок. Пробы сопровождаются документом, отражающим дату отбора, условия отбора, цель исследования. Пробы исследуются не позднее чем через 2 ч после отбора или не позднее чем через 6 ч при условии, что температура пробы сохраняется в пределах 1—5° С.

4.4.1.2. Допустимые сроки хранения и транспортировки воды до исследования

Стандарты	Предельные сроки хранения и транспортировки воды до исследования, ч		
	при температуре окружающей среды	при охлаждении	при хранении во льду
ГОСТ 18963—73	2	6 (при 1—5° С)	...
Международный стандарт на питьевую воду	1	24 (при температуре источника)	...
Европейский, английский, американский стандарты на питьевую воду	1	...	6
Французский стандарт на питьевую воду	1	8 (при 4—6° С)	...

4.4.2. Подготовка к анализу посуды

Посуду, используемую для санитарно-бактериологического анализа, тщательно моют и высушивают. Для закрывания пробирок и флаконов пользуются ватными пробками, обернутыми слоем марли и завязанными на свободном конце ниткой. Хорошо подобранные пробки заворачивают в бумагу и привязывают к горлышку флакона. На горлышко флаконов надевают бумажные колпачки и обвязывают нитной. Флаконы и пробирки заворачивают в бумагу. Чашки Петри и пипетки также заворачивают в бумагу или укладывают в металлические пеналы. Концы пипеток, которые берутся в рот, затыкают ватой.

Посуду стерилизуют в сушильном шкафу в течение 1 ч от момента достижения температуры 160 ± 5° С или в автоклаве — 30 мин при температуре 126 ± 2°С (1,5 кгс/см²). Флаконы с привязанными к ним каучуковыми пробками стерилизуют в автоклаве в течение 30 мин при температуре 126 ± 2° С.

Посуду после стерилизации вынимают из сушильного шкафа после охлаждения его до температуры 60° С и хранят в плотно закрытых шкафах или ящиках лабораторных столов.

4.4.3. Приготовление сред и реактивов для санитарно-бактериологического анализа воды

Осуществление санитарно-бактериологического анализа требует наличия стерильной воды, сред, реактивов для окраски по Граму, реактива для определения оксидазной активности бактерий.

Реактив или среда	Способ приготовления	Срок и условия хранения
Стерильная вода	Воду водопроводную, колодезную или речную стерилизуют в автоклаве 20 мин при 120 ± 2° С (1,1 кгс/см²) в пробирках или флаконах, закрытых ватными пробками	Срок хранения не более 2 недель
Мясная вода	500 г мясного фарша настаивают 12 ч на холоду или 1 ч на водяной бане при 50—60° С с 1 л дистиллированной водой. Настой кипятят, фильтруют через марлю или вату, доводят до объема 1 л, разливают во флаконы, стерилизуют 20 мин в автоклаве при 120 ± 2° С (1,1 кгс/см²) и используют в дальнейшем для приготовления питательных сред	...
Мясо-пептонный бульон	10 г пептона и 5 г хлорида натрия прибавляют к 1 л мясной воды и растворяют при нагревании. Доводят pH до 7,2—7,4, осветляют, фильтруют, разливают в пробирки и флаконы. Закрытые ватными пробками пробирки и флаконы стерилизуют 20 мин в автоклаве при 120 ± 2° С (1,1 кгс/см²)	...
Мясо-пептонный агар	15 г агара прибавляют к 1 л мясо-пептонного бульона и растворяют при нагревании. Далее см. методику приготовления мясо-пептонного бульона	...
Глюкозо-пептонная среда	Для приготовления среды нормальной концентрации 10 г пептона, 5 г хлорида натрия и 5 г глюкозы растворяют в 1 л дистиллированной воды, прибавляют 2 мл 1,6%-ного спиртового раствора бромтимолового синего или 10 мл индикатора Андреде, устанавливают pH 7,4—7,6, разливают по 10 мл в пробирки с поплавками или комочками ваты и стерилизуют 12 мин в автоклаве при 112° С (0,5 кгс/см²). Для приготовления концентрированной среды количество всех ингредиентов увеличивают в 10 раз	...

Продолжение

Реактив или среда	Способ приготовления	Срок и условия хранения
Лактозо-пептонная среда	Готовят так, как глюкозо-пептонную среду, но вместо глюкозы берут лактозу	...
Индикатор Андреде	1 г фуксина кислого растворяют в 32 мл 1 н. раствора гидроксида натрия, прибавляют 200 мл дистиллированной воды, настаивают в течение 24 ч при 37° С, фильтруют и стерилизуют 5 мин при 100° С	Хранят индикатор во флаконе темного стекла с притертой пробкой
Полужидкая среда с глюкозой (применяется при отсутствии сухих сред)	В 1 л дистиллированной воды растворяют 10 г пептона, 5 г хлорида натрия, 4—5 г агар-агара, доводят до кипения, устанавливают pH 7,2—7,4, добавляют 1 мл 1,6%-ного спиртового раствора бромтимолового синего и стерилизуют 20 мин при 120 ± 2° С (1,1 кгс/см^2). В расплавленную среду вносят 5 г глюкозы, нагревают до кипения, разливают в стерильные пробирки (высота столбика около 3 см) и стерилизуют 12 мин при 112° С (0,5 кгс/см^2)	Хранят не более 7 сут
Среда Эндо	В приготовленную из сухого препарата по прописи на этикетке и охлажденную до 60—70° С среду прибавляют на 100 мл 0,2 мл 10%-ного спиртового раствора основного фуксина, 0,2 мл 5%-ного спиртового раствора розоловой кислоты и после тщательного перемешивания разливают по 20—25 мл в чашки. Если на поверхности среды заметны следы влаги, чашки, закрытые кружками стерильной фильтровальной бумаги, оставляют на 0,5—1,0 ч для подсушивания	Срок хранения чашек со средой не более 2—3 сут в темноте или в холодильнике
Желчно-лактозный бульон с бриллиантовым зеленым	В 700 мл дистиллированной воды растворяют при нагревании 10 г пептона, 10 г лактозы, 200 мл свежей фильтрованной желчи крупного скота (или прибавляют раствор 20 г сухой обезвоженной желчи в 200 мл дистиллированной воды), устанавливают pH 7,2—7,4, добавляют 13,3 мл 1%-ного раствора бриллиантового зеленого, доводят объем дистиллированной водой до 1 л, фильтруют через ватный фильтр, разливают по 5 мл в пробирки с поплавками и стерилизуют 12 мин при 112° С (0,5 кгс/см^2) или 3 сут при 100° С	Срок хранения не более 2 недель
Борно-кислая буферная среда с лактозой	В 1 л дистиллированной воды растворяют 10 г пептона, 12,2 г безводного гидроортофосфата калия, 3,2 г борной кислоты, 5 г лактозы, разливают по 5 мл в пробирки с поплавками и стерилизуют 12 мин при 112° С (0,5 кгс/см^2)	Срок хранения не более 2 недель

Продолжение

Реактив или среда	Способ приготовления	Срок и условия хранения
Реактивы для окраски по Граму		
карболовый раствор генциана фиолетового	Растирают в ступке 1 г генциана фиолетового, 10 мл этанола (ректификата), 5 г фенола и добавляют 100 мл дистиллированной воды	...
раствор Люголя	В 300 мл дистиллированной воды растворяют 1 г иода и 2 г иодида калия	Хранят во флаконе темного стекла
фуксин Циля	Растирают в ступке 1 г основного фуксина, 10 мл этанола (ректификата) и 5 г фенола и добавляют 100 мл дистиллированной воды	...
Реактивы для экспресс-метода		
№ 1	В 100 мл эталона растворяют 0,5 г кристаллического фиолетового	...
№ 2	В 100 мл этанола (ректификвта) растворяют 4 г иодида калия при нагревании на водяной бане и сутки выдерживают раствор при комнатной температуре; прибавляют 0,2 г кристаллического иода и 0,1 г основного фуксина	Хранят во флаконе темного стекла
Реактив для определения оксидазной активности бактерий	30—40 мг α-нафтола растворяют в 2,5 мл этанола (ректификата), прибавляют 7,5 мл дистиллированной воды и растворяют 40—60 мг диметил-*п*-фенилдиамина	Раствор готовят непосредственно перед определением

4.4.4. Окраска по Граму и постановка оксидазного теста

Операция	Методика проведения операции
Окраска по Граму	Мазок на стекле фиксируют, проводя предметное стекло 3 раза через пламя горелки. На препарат кладут полоску фильтровальной бумаги, на нее наливают на 0,5—1,0 мин карболовый раствор генцианового фиолетового, снимают бумагу, на 0,5—1,0 мин наливают раствор Люголя, сливают его и прополаскивают стекло этиловым спиртом в течение 0,5—1,0 мин (пока не перестанет отходить краситель). Тщательно промыв стекло водой, его докрашивают в течение 1—2 мин фуксином Циля (разведенным дистиллированной водой 1 : 10). После промывки и просушивания препарата мазок микроскопируют

Продолжение

Операция	Методика проведения операции
Экспресс-метод окраски по Граму	На обезжиренное предметное стекло наносят каплю дистиллированной воды или бульонной культуры. В каплю вносят небольшое количество клеток из анализируемой культуры и каплю реактива № 1. Распределяют смесь по стеклу, подсушивают мазок при комнатной температуре, фиксируют на пламени горелки, промывают водой, просушивают фильтровальной бумагой и на 1—5 мин наносят на всю поверхность реактив № 2. Препарат тщательно и быстро промывают водой, подсушивают фильтровальной бумагой и микроскопируют
Постановка оксидазного теста при работе методом мембранных фильтров	Мембранный фильтр с выросшими на нем колониями бактерий переносят пинцетом на кружок фильтровальной бумаги большего диаметра, смоченный реактивом для определения оксидазной активности бактерий. Результат определяют через 2—4 мин. Колонии с синим ободком или посиневшие не учитывают. Мембранный фильтр после четкого проявления оксидазной реакции переносят на среду Эндо и не позднее чем через 5 мин пересевают оксидазоотрицательные колонии в полужидкую среду с глюкозой; инкубируют при 37 ± 0,5°С
Постановка оксидазного теста при работе бродильным методом	2—3 изолированные колонии, выросшие на среде Эндо, снимают петлей и штрихом наносят на смоченную реактивом для определения оксидазной активности бактерий фильтровальную бумагу. Если бактерии имеют активную оксидазу, в месте нанесения бактериальной массы бумага синеет в течение 1 мин

4.4.5. Определение общего количества микробов в воде

В практике санитарно-бактериологического анализа широко применяется определение в 1 мл общего количества мезофильных, мезотрофных аэробов и факультативных анаэробов, растущих на мясо-пептонном питательном агаре в течение 24 ± 2 ч инкубации при температуре 37 ± 0,5°С и образующих видимые колонии при увеличении в 2—5 раз.

Методика определения	Расчет микробного числа — количеств бактерий, вырастающих при посеве 1 мл воды
Воду во флаконе тщательно перемешивают, продувая воздух через стерильную пипетку. Стерильной пипеткой отбирают пробу объемом 0,1—1 мл. Для посева менее 0,1 мл пробы исследуемую воду разбавляют. При этом 1 мл ее вносят в пробирку с 9 мл стерильной воды, погружая конец пипетки ниже поверхности воды не более чем на	При посеве 1 мл неразведенной пробы учитывают все колонии, если их не больше 300. В противном случае пользуются счетной пластинкой и подсчитывают колонии в 20 квадратиках площадью 1 см² каждый, расположенных в разных частях

Продолжение

<table>
<tr><th>Методика определения</th><th>Расчет микробного числа — количества бактерий, вырастающих при посеве 1 мл воды</th></tr>
<tr><td>3 мм, и тщательно перемешивают другой стерильной пипеткой. При необходимости дальнейшего разбавления отбирают 1 мл воды из первой пробирки и переносят во вторую пробирку и т. д. Отобранные пробы вносят в стерильные чашки, заливают 10—12 мл расплавленного на водяной бане и охлажденного до 45 ± 5° С питательного агара и быстро смешивают его с водой. После застывания агара чашки с посевами помещают в термостат крышками вниз стопками не более 3—4 шт. Посев выращивают в течение 24 ± 2 ч при температуре 37 ± 5° С. После инкубации, положив чашки на черную бумагу вверх дном, производят счет колоний с помощью лупы с 2—5-кратным увеличением или прибора для счета колоний. Результаты подсчета округляют и заносят в протокол анализа или журнал регистрации, где фиксируются особые обстоятельства анализа: изменение температуры инкубации, превышение срока хранения и др.</td><td>чашки. Выводят среднее арифметическое число колоний на 1 см^2 и делают пересчет на всю площадь чашки ($S = \pi r^2$). При подсчете колоний в разбавленных пробах, в результате посева которых выросло от 30 до 300 колоний, учитывают степень разбавления.
Результаты подсчета округляют по схеме:
<table>
<tr><th>Найденное число колоний в 1 мл</th><th>Запись результатов анализа</th></tr>
<tr><td>1—100</td><td>Записывают фактически найденное число</td></tr>
<tr><td>101—1000</td><td>Найденное число округляют до 10</td></tr>
<tr><td>1001—10 000</td><td>То же до 100</td></tr>
<tr><td>10 001—100 000</td><td>» » » 1000</td></tr>
</table></td></tr>
</table>

4.4.6. Определение количества бактерий группы кишечных палочек

Присутствие в воде бактерий группы кишечных палочек свидетельствует о фекальном загрязнении воды.

4.4.6.1. Методы определения количества бактерий группы кишечных палочек

Определение и количественная оценка показателей фекального загрязнения воды осуществляется методом мембранных фильтров или бродильным.

Метод мембранных фильтров основан на концентрировании бактерий на мембранном фильтре из определенного объема анализируемой воды, выращивании их на среде Эндо при 37 ± 0,5° С, дифференцировании выросших колоний и пересчете количества бактерий группы кишечных палочек на 1 л воды. Метод эффективен для контроля воды при централизованном водоснабжении. Малопригоден при исследовании воды с большим содержанием взвешенных частиц.

В основе бродильного метода лежит способность кишечных палочек сбраживать углеводы с образованием газообразных продуктов, главным образом водорода и углекислоты. Заданные объемы воды высевают в среду накопления бактерий, подращивают при 37 ± 0,5° С и еще раз высевают их на плотную среду Эндо, дифференцируют после выращивания и определяют по таблице число бактерий группы кишечных палочек.

Метод	Ход определения	Расчет коли-индекса
Метод мембранных фильтров	Перед проведением анализа готовят мембранные фильтры № 2 или № 3, планктонные фильтры № 6 и фильтровальный аппарат. Проверив фильтры на отсутствие трещин, их помещают на поверхность нагретой до 80° С дистиллированной воды и медленно нагревают воду до кипения; заменив воду, кипятят 10 мин. Повторяют эту операцию 3—5 раз. Хранят фильтры в широкогорлой банке с дистиллированной водой. Перед употреблением их стерилизуют кипячением в дистиллированной воде. Аппарат стерилизуют фламбированием, обтерев его смоченной спиртом ватой. После охлаждения аппарата на его столик пинцетом кладут стерильный мембранный фильтр, прижимают его верхней частью прибора и закрепляют. При анализе воды, поступающей в водопроводную сеть, отбирают пробу объемом не менее 333 мл. Воду после первичного хлорирования берут в объеме 10 или 100 мл, воду необеззараженную — в объеме 0,1, 1 или 10 мл. При анализе воды неизвестного качества следует засевать 3—4 десятикратных объема. В этом случае можно фильтровать из водопроводной сети 3, 30, 100 и 200 мл воды, по этапам очистки природной воды на технологических сооружениях — 0,1, 1, 10 и 100 мл. В воронку фильтровального прибора наливают необходимый объем воды и создают вакуум в приемном сосуде. Если фильтруются небольшие объемы (1 мл), в воронку перед анализируемой водой вносят 10 мл стерильной воды. Закончив фильтрование, фильтр (не переворачивая его) переносят пинцетом на среду Эндо в чашку Петри. Чашки помещают вверх дном в термостат и инкубируют при 37 ± 0,5° С в течение 18—24 ч. При наличии в исследуемой воде большого количества взвешенных частиц ее фильтруют через фильтр № 6, поместив его в фильтровальном приборе над фильтром № 2 или № 3. После окончания фильтрования на	$K = \frac{a \cdot 1000}{V}$, где K—коли-индекс; a—количество бактерий группы кишечных палочек, выросших в анализируемом объеме воды; V—анализируемый объем воды. Примеры расчетов см. в п. 4.4.6.2. При подсчете коли-индекса сильно загрязненной воды для учета выбирают фильтр, на котором выросло не менее 10 и не более 30 изолированных колоний кишечных палочек. Количество колоний пересчитывают на 1 л с учетом только того объема воды, который профильтрован через этот фильтр

Продолжение

Метод	Ход определения	Расчет коли-индекса
	среду Эндо переносят оба фильтра. При наличии на фильтрах темно-красных с металлическим блеском и без него, розовых, прозрачных колоний, характерных для кишечных палочек, из нескольких колоний готовят мазки, окрашивают их по Граму и микроскопируют. При наличии в мазках грамотрицательных не образующих спор палочек выполняют оксидазный тест. Отсутствие оксидазы у темно-красных с металлическим блеском и без него колоний свидетельствует о присутствии в пробе бактерий группы кишечных палочек. При наличии розовых и бесцветных колоний с отрицательной оксидазной активностью принадлежность их к бактериям группы кишечных палочек проверяют посевом 2—3 изолированных колоний в полужидкую среду с глюкозой. Учет осуществляют через 4—5 ч инкубации при 37 ± 0,5° С. Образование кислоты и газа в пробе свидетельствует о положительном результате анализа. При наличии только кислоты пробирки оставляют в термостате на 24 ч. Отсутствие газообразования через 24 ч подтверждает отрицательный результат. Если при повторном исследовании воды на фильтрах обнаружены темно-красные с металлическим блеском и без него колонии бактерий группы кишечных палочек, параллельно с определением коли-индекса эти колонии засевают в лактозную среду с борной кислотой, нагретую предварительно до 43 ± 0,5° С. Засеянные пробирки вместе с баней помещают в термостат и инкубируют 24 ч при 43 ± 0,5° С. Наличие мути и газа указывает на присутствие бактерий, свидетельствующих о свежем фекальном загрязнении. Лактозную среду можно заменить желчно-лактозной с бриллиантовым зеленым (температура инкубации 44,5 ± 0,5° С)	
Бродильный метод	Выбор объема воды для посева определяется методом отбора проб. Так, на этапах очистки и обеззараживания	Примеры расчетов см. в пп. 4.4.6.3—4.4.6.5

Продолжение

Метод	Ход определения	Расчет коли-индекса
	засевают 100, 10, 1 и 0,1 мл воды на выходе в водопроводную сеть и в наиболее характерных ее точках засевают три объема по 100 мл, три объема по 10 мл и три объема по 1,0 мл. Указанные выше количества воды помещают во флаконы или пробирки со средой и индикатором. Объем концентрированной глюкозо-пептонной и лактозо-пептонной среды для посева 100 и 10 мл воды составляет соответственно 10 и 1 мл; для посева 1 и 0,1 мл воды — 10 мл среды нормальной концентрации. Время инкубации 24 ч, температура 37 ± 0,5° С. При наличии в пробах помутнения, кислоты и газа, а также помутнения и кислоты (глюкозо-пептонная среда) или помутнения (лактозо-пептонная среда), что свидетельствует о наличии бактерий группы кишечных палочек, их высевают петлей штрихами на поверхность среды Эндо. Чашки, помещенные крышками вниз, инкубируют 16—18 ч при 37 ± 0,5° С. Принадлежность бактерий к группе кишечных палочек при образовании на среде Эндо темно-красных колоний с металлическим блеском и без него подтверждают микроскопированием и постановкой оксидазного теста. При росте на секторах среды Эндо оксидазоотрицательных не окрашивающихся по Граму палочек 2—3 изолированные колонии разных типов из каждого сектора засевают в полужидкую среду с глюкозой и инкубируют 4—5 ч при 37 ± 0,5° С. Образование кислоты и газа свидетельствует о наличии бактерий группы кишечных палочек. Для определения бактерий — показателей свежего фекального загрязнения — параллельно с посевом на среду Эндо производят посев 2—3 колоний из каждого сектора среды Эндо в лактозную среду с борной кислотой или желчно-лактозную среду с бриллиантовым зеленым и в дальнейшем проводят анализ, как при работе методом мембранных фильтров	

4.4.6.2. Примеры расчета коли-индекса

Результаты наблюдений	Расчет коли-индекса
При посеве 300 мл воды не выросло ни одной колонии	$\frac{1 \cdot 1000}{300} = 3$
При посеве трех объемов воды по 100 мл на одном фильтре выросло 6 колоний, на двух других — ни одной	$\frac{6 \cdot 1000}{300} = 20$
При посеве 10 и 100 мл на одном фильтре выросло 2 колонии, на втором — 4	$\frac{6 \cdot 1000}{110} = 54$
При посеве 100 мл — сплошной рост, 10 мл — 20 бактерий	$\frac{20 \cdot 1000}{10} = 2000$

4.4.6.3. Определение индекса бактерий группы кишечных палочек при исследовании 300 мл воды

Количество положительных результатов анализа воды			Коли-индекс	Пределы индекса (доверительные границы)		Коли-титр
из трех флаконов по 100 мл	из трех пробирок по 10 мл	из трех пробирок по 1 мл		нижний	верхний	
0	0	0	<3	—	—	>333
0	0	1	3	0,5	9	333
0	1	0	3	0,5	13	333
1	0	0	4	0,5	20	250
1	0	1	7	1	21	143
1	1	0	7	1	23	143
1	1	1	11	3	36	91
1	2	0	11	3	36	91
2	0	0	9	1	36	111
2	0	1	14	3	37	72
2	1	0	15	3	44	67
2	1	1	20	7	89	50
2	2	0	21	4	47	48
2	2	1	28	10	149	86
3	0	0	23	4	120	43
3	0	1	39	7	130	26
3	0	2	64	15	379	16
3	1	0	43	7	210	23
3	1	1	75	14	230	13
3	2	2	120	30	380	8
3	2	0	93	15	380	11
3	2	1	150	30	440	7
3	3	2	210	35	470	5
3	3	0	240	36	1 300	4
3	3	1	460	71	2 400	2
3	3	2	1 100	150	4 800	0,9
—	—	3	>1 100	—	—	<0,9

4.4.6.4. Определение коли-индекса бактерий группы кишечных палочек при исследовании 500 мл воды

Количество положительных результатов анализа воды из пяти флаконов по 100 мл	Коли-индекс	Пределы индекса (доверительные границы)		Коли-титр
		нижний	верхний	
0	<2	0	6,0	>455
1	2	0,1	12,6	455
2	5	0,5	19,2	196
3	9	1,6	29,4	109
4	16	3,3	52,8	62
5	>16	8,0	—	<62

4.4.6.5. Определение коли-индекса бактерий группы кишечных палочек при исследовании воды по этапам очистки

Объем исследуемой воды, мл				Коли-индекс	Коли-титр
100	10	1,0	0,1		
—	—	—	—	<9	>111
—	—	+	—	9	111
—	+	—	—	10	105
+	—	—	—	23	43
+	—	+	—	94	10
+	+	—	—	230	4
+	+	—	+	960	1
+	+	+	—	2380	0,4
+	+	+	+	>2380	<0,4

4.4.7. Определение в воде патогенных бактерий

Непосредственное определение в воде патогенных микробов трудоемко и не всегда дает достоверные результаты. Поэтому чаще руководствуются косвенными показателями — «микробным числом» и количественным учетом санитарно-показательных микроорганизмов.

Непосредственное обнаружение патогенных микробов может осуществляться: прямым посевом в питательные среды; предварительным концентрированием микробов в небольшом количестве воды фильтрацией, центрифугированием, выпариванием, осаждением коагулянтами или агглютинирующими сыворотками, обогащением методом флотации и др.; реакцией нарастания титра фага; посредством заражения животных; комбинированными методами.

Прямой посев не всегда можно осуществить ввиду ничтожной концентрации патогенных микроорганизмов.

Более надежные результаты обеспечивает концентрирование, широко применяется пропускание воды (не менее 500 мл) через мембранные фильтры № 3 с помещением их в жидкие или плотные питательные среды.

В последнее время предложены более быстрые методы обнаружения патогенных микробов в воде, не связанные с выделением их в чистых культурах, и иммуколюминесцентное исследование с применением набора флюоресцирующих сывороток.

4.4.8. Санитарно-вирусологическое исследование воды

Унифицированные методы санитарно-вирусологического исследования воды в настоящее время отсутствуют.

При санитарно-вирусологических исследованиях сточных вод применяют отбор проб с помощью марлевых подушечек или тампонов, погружаемых в струю воды на 3—7 сут. При исследовании вод открытых водоемов вирусы предварительно концентрируют адсорбцией на анионитах АВ-17 и ЭДЭ-10П.

Для выделения вирусов из проб воды используют первичные или перевиваемые культуры ткани (культуры почечной ткани обезьян, фибробластов эмбриона человека и др.).

5. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

5.1. МЕТОДЫ АНАЛИЗА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

5.1.1. Определение сульфидов, сульфитов и тиосульфатов при

5.1.1.1. Определение растворимых сульфидов

Метод основан на титровании сульфид-ионов раствором гексацианоферрата

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
10%-ный раствор хлорида бария; 0,1 н. титрованный раствор гексацианоферрата (III) калия; буферный раствор (70 мл концентрированного раствора аммиака и 50 г хлорида аммония растворяют в 1 л дистиллированной воды); индикатор (к 1 мл 0,02 н. раствора сульфата железа (II) приливают 4—5 мл насыщенного спиртового раствора диметилглиоксима и 0,5 мл концентрированного раствора аммиака)	Конические колбы на 250 мл; пипетки на 10, 20, 25 и 50 мл; бюретка на 25 мл

5.1.1.2. Раздельное определение сульфидов, тиосульфатов и сульфитов

Метод основан на отделении солями цинка или кадмия сульфид-ионов (выпа-

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Подготовка пробы Суспензия карбоната цинка или кадмия, полученная быстрым смешением 10 мл раствора соли цинка (40 г кристаллического сульфата цинка в 200 мл воды) или 10 мл раствора соли кадмия (36 г кристаллического сульфата кадмия в 200 мл воды) с 10 мл раствора карбоната натрия (20 г безводного карбоната натрия в 200 мл воды); глицерин	Мерная колба на 200 мл; пипетки на 1, 2, 5, 10, 20, 25 и 50 мл; бюретка на 25 мл; конические колбы на 250 мл

их совместном присутствии

(III) при pH 9,2 в предварительно освобожденной от сульфит-ионов пробе.

Методика	Расчет
К 10—20 мл анализируемого раствора прибавляют 25 мл буферного раствора и несколько капель свежеприготовленного индикатора. После осаждения сульфит-ионов хлоридом бария (50 мл раствора) раствор перемешивают и медленно титруют раствором гексацианоферрата (III) до полного исчезновения розовой окраски. В пробе должны отсутствовать роданид-, гидросульфит-ионы и другие восстановители	$X = \frac{aK \cdot 0{,}16 \cdot 1000}{V}$, где X — содержание сульфид-ионов в пересчете на S^{2-}, мг/л; a — объем прибавленного раствора гексацианоферрата (III), мл; K — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора $K_3Fe(CN)_6$ к точно 0,1 н.; V — объем пробы, мл; 0,16 — количество сульфид-ионов, эквивалентное 1 мл 0,1 н. раствора $K_3Fe(CN)_6$

дают в осадок) от тиосульфат- и сульфит-ионов (остаются в растворе) и последующем раздельном их иодометрическом определении.

Методика	Расчет
К 50—100 мл пробы приливают 10 мл глицерина и дистиллированную воду до объема 150 мл, прибавляют 20 мл суспензии карбоната цинка (кадмия), перемешивают и фильтруют в мерную колбу на 200 мл. Осадок промывают горячей водой. Фильтрат охлаждают и разбавляют дистиллированной водой до метки	—

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Определение сульфид-ионов	
0,01 н. раствор тиосульфата натрия; 0,01 н. раствор иода; 0,5%-ный раствор крахмала; глицерин; 40%-ный раствор формальдегида; 10%-ная уксусная кислота; разбавленная (1 : 9) соляная кислота; 10%-ный раствор ацетата цинка	Посуда, приведенная выше
Определение тиосульфат-ионов	
Реактивы, приведенные выше	Посуда, приведенная выше
Определение сульфит-ионов	
Реактивы, приведенные выше	Посуда, приведенная выше

Продолжение

Методика	Расчет
К осадку с фильтром, помещенному в коническую колбу, прибавляют 25—50 мл раствора иода и 5 мл соляной кислоты и измельчают фильтр стеклянной палочкой. Избыток иода оттитровывают раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала	$X = \frac{(aK_1 - bK_2)\,0{,}16 \cdot 1000}{V}$, где X — содержание сульфид-ионов, свободного сероводорода и гидросульфид-ионов в пересчете на S^{2-}, мг/л; a — объем прибавленного раствора иода, мл; K_1 — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора иода к точно 0,01 н.; b — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на обратное титрование, мл; K_2 — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата к точно 0,01 н.; V — объем пробы, мл; 0,16 — количество сульфид-ионов, эквивалентное 1 мл 0,01 н. раствора иода, мг
К аликвотной порции полученного фильтрата прибавляют 5 мл раствора формальдегида, 20 мл уксусной кислоты, 1—2 мл крахмала и титруют раствором иода до появления устойчивой синей окраски	$X_1 = \frac{a_1 K_1 \cdot 200 \cdot 1000 \cdot 1{,}121}{VV_1}$, где X_1 — содержание тиосульфат-ионов, мг/л; a_1 — объем 0,01 н. раствора иода, израсходованного на титрование, мл; V_1 — объем аликвотной порции фильтрата, мл; 1,121 — количество $S_2O_3^{2-}$, эквивалентное 1 мл 0,01 н. раствора иода, мг; K_1, V расшифрованы выше
В коническую колбу с избытком раствора иода и 5—10 мл уксусной кислоты прибавляют аликвотную часть фильтрата (такую же по объему, как при определении тиосульфат-ионов), 1—2 мл раствора крахмала. Непрореагировавший иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия	$X_2 = \frac{(a_2K_1 - b_1K_2 - a_1K_1)\,0{,}4 \cdot 200 \cdot 1000}{VV_1}$, где X_2 — содержание сульфит-ионов, мг/л; a_1 — объем 0,01 н. раствора иода, израсходованного при определении тиосульфат-ионов, мл; a_2 — объем прибавленного 0,01 н. раствора иода, мл; b_1 — объем 0,01 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на обратное титрование, мл; 0,4 — количество SO_3^{2-}, эквивалентное 1 мл 0,01 н. раствора тиосульфата натрия, мг; K_1, K_2, V, V_1 расшифрованы выше

5.1.2. Определение сероводорода, метилмеркаптана, диметилдисульфида и диметилсульфида при их совместном присутствии

Метод основан на продувании током CO_2 подкисленной до $pH < 5$ сточной воды, улавливании определяемых компонентов поглотителями в специальном приборе и последующем их определении.

Рис. 5.1. Схема прибора для определения сероводорода, метилмеркаптана, диметилдисульфида и диметилсульфида при их совместном присутствии:

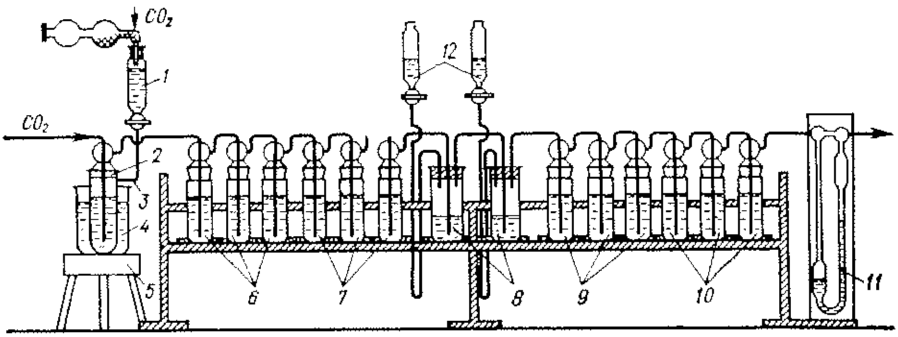
1, 12 — капельные воронки; *2* — отдувочный сосуд; *3* — боковой ввод; *4* — сосуд с водой; *5* — электроплитка; *6, 7, 9, 10* — поглотительные склянки Дрекселя; *8* — гидрогенизационные сосуды; *11* — реометр.

5.1.2.1. Подготовка проб к анализу

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
10%-ный раствор хлорида кадмия с добавкой на каждые 100 мл 1 мл соляной кислоты (пл. 1,19 г/см³); суспензия карбоната кадмия (6 частей 10%-ного водного раствора хлорида кадмия и 1 часть 1 н. раствора карбоната натрия по объему); 6%-ный водный раствор хлорида ртути (II); цинк гранулированный с диаметром гранул 0,5—0,7 см; углекислота в баллоне; соляная кислота концентрированная (пл. 1,19 г/см³) и разбавленная (1 : 3)	Пипетки на 5 мл; мерные колбы на 5, 100 и 200 мл; мерный цилиндр на 50 мл. Прибор с поглотительными склянками (рис. 5.1)

5.1.2.2. Методы анализа

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Определение сероводорода		
Метод основан на иодометрическом определении сероводорода, выделяющегося при обработке кислотой сульфида кадмия	0,01 н. раствор иода; 0,01 н. раствор тиосульфата; 0,5%-ный раствор крахмала; раствор соляной кислоты (1 : 9)	Пипетки на 1 и 5 мл; бюретки на 25 мл; колбы на 250 мл; воронки химические



Методика	Примечания
В сосуд *2* помещают 5—200 мл сточной воды. В воронку *1* наливают разбавленную (1 : 3) соляную кислоту, в склянки Дренселя *6* — раствор хлорида кадмия, в следующие шесть склянок *7*, *9* — взболтанную суспензию карбоната кадмия. В каждую из этих девяти склянок вводят по 30 мл соответствующего поглотителя. В последние три склянки *10* вводят по 5 мл раствора хлорида ртути (II). В гидрогенизаторы *8* помещают 20—30 г цинка и подают туда через воронки *12* соляную кислоту пл. 1,19 г/см³. Первую склянку Дренселя присоединяют к сосуду *2*, включают сосуды *8* в систему, соединяют сосуд *2* с баллоном углекислоты, в гидрогенизаторы подают по каплям соляную кислоту. Из воронки *1* под давлением наливают кислоту в сосуд *2*. 30—45 мин пропускают ток CO_2 со скоростью 0,8—1,0 л/ч, затем нагревают баню до 97—100° С и продолжают отдувку в течение 2 ч с этой же скоростью и еще 1 ч — со скоростью 3 л/ч	Высота столба жидкости в сосуде *2* должна превышать его диаметр не менее чем в 2 раза. Высота поглотителя в склянках должна быть около 6 см. Скорость подачи кислоты в сосуды *8* должна обеспечить скорость прохождения водорода через систему 0,5 л/ч. Если проба не содержит метил- и диметилсульфида, гидрогенизаторы *8* и склянки *9* в систему не включают

Методика	Расчет
Содержимое поглотителей *6* (см. рис. 5.1) переносят в колбу, фильтруют. Осадок промывают, фильтр с осадком помещают в ту же колбу, наливают избыток титрованного раствора иода, прибавляют 5 мл соляной кислоты (*1* : 9) и титруют раствором тиосульфата, прибавляя	$X = \frac{(aK_1 - bK_2)\,0{,}17 \cdot 1000}{V}$, где X — содержание сероводорода, мг/л; a — объем прибавленного раствора иода, мл; K_1 — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора иода к точно 0,01 н.; b — объем раствора тиосульфата, израсходованного на обратное титрование,

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Определение метилмеркаптана		
Метод основан на иодометрическом определении метилмеркаптана, поглощенного суспензией карбоната кадмия в виде $(CH_3S)_2Cd$ и выделенного в раствор при подкислении	Реактивы, приведенные выше	Посуда, приведенная выше
Определение диметилдисульфида		
Метод основан на восстановлении диметилмеркаптана в гидрогенизаторах до метилмеркаптана с последующим его поглощением суспензией карбоната кадмия и иодометрическим определением	Реактивы, приведенные выше	Посуда, приведенная выше
Определение диметилсульфида		
Гравиметрический метод основан на определении массы $(CH_3)_2SHgCl_2$, образующегося в поглотительном сосуде прибора	Реактивы, приведенные выше	Водоструйный насос; колба для отсасывания; тигель со стеклянной пористой пластинкой № 4. Сушильный шкаф

Продолжение

Методика	Расчет
в конце титрования 1 мл раствора крахмала	мл; K_2 — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата к точно 0,01 н.; V — объем анализируемой сточной воды, мл; 0,17—количество сероводорода, соответствующее 1 мл 0,01 н. раствора иода, мг
Содержимое поглотителей *7* (см. рис. 5.1) переносят в колбу, приливают титрованный раствор иода, подкисляют разбавленной соляной кислотой (1 : 9) до растворения осадка карбоната кадмия и оттитровывают избыток иода титрованным раствором тиосульфата, добавляя в конце титрования 1 мл раствора крахмвла	$X_1 = \frac{(cK_1 - dK_2)\,0{,}48 \cdot 1000}{V}$, где X_1 — содержание метилмеркаптана, мг/л; c — объем прибавленного раствора иода, мл; d — объем раствора тиосульфата, израсходованного на обратное титрование избытка иода, мл; 0,48 — количество метилмеркаптана, соответствующее 1 мл раствора 0,01 н. раствора иода, мг; K_1, K_2 и V расшифрованы выше
Содержимое поглотителей *9* (см. рис. 5.1) количественно переносят в колбу и далее поступают так, как при определении метилмеркаптана	$X_2 = \frac{(eK_1 - fK_2)\,0{,}47 \cdot 1000}{V}$, где X_2 — содержание диметилдисульфида мг/л; e — объем прибавленного раствора иода, мл; f — объем раствора тиосульфата, израсходованяого на обратное титрование избытка иода, мл; 0,47 — количество диметилдисульфида, соответствующее 1 мл 0,01 н. раствора иода, мг; K_1, K_2 и V расшифрованы выше
Содержимое поглотителей *10* (см. рис. 5.1) фильтруют через высушенный и взвешенный стеклянный фильтрующий тигель, применяя отсасывание. Осадок количественно переносят в тигель и промывают 50—60 мл воды. Тигель с осадком высушивают в сушильном шкафу при 50° С до постоянной массы. Состав осадка отвечает формуле $(CH_3)_2SHgCl_2$	$X_3 = \frac{m - m_0}{V} K$, где X_3 — содержание диметилсульфида, мг/л; m и m_0 — массы тигля соответственно с осадком и без осадка, г; K — коэффициент пересчета массы осадка на диметилсульфид, равный 0,1862

5.1.3. Определение гипохлорит-, хлорит-, хлорат- и хлорид-

5.1.3.1. Определение гипохлорит-ионов

Метод основан на окислении в щелочной среде гипохлорит-ионами As (III)

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
0,01 н. раствор арсенита натрия (к 0,4946 г очищенного возгонкой As_2O_3 в фарфоровой чашке прибавляют небольшое количество раствора гидроксида натрия и нагревают до растворения, раствор разбавляют водой, переносят в мерную колбу на 1 л, прибавляют 1—2 капли раствора фенолфталеина, нейтрализуют серной кислотой до обесцвечивания индикатора. Отдельно растворяют 2 г гидрокарбоната натрия в 500 мл холодной воды, фильтруют, фильтрат приливают к раствору в мерной колбе; в случае появления окраски фенолфталеина прибавляют еще несколько капель серной кислоты и доливают воду до метки; раствор сохраняют на холоду); 0,01 н. раствор иода; 2 н. раствор уксусной кислоты; 5%-ный раствор гидрокарбоната натрия; 0,5%-ный раствор крахмала	Пипетки на 2, 5, 25 мл; бюретки на 25 и 50 мл; колбы конические на 250 мл

5.1.3.2. Определение хлорит-ионов

Метод основан на иодометрическом определении суммы гипохлорит- и хло-

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Ацетатный буферный раствор (в мерной колбе смешивают 102 мл 1 н. раствора уксусной кислоты и 98 мл 1 н. раствора ацетата натрия, объем смеси доводят дистиллированной водой до 1 л); 1 н. раствор уксусной кислоты (к 57 мл ледяной уксусной кислоты в мерной колбе на 1 л приливают дистиллированную воду до метки); 1 н. раствор ацетата натрия (136 г ацетата натрия растворяют в воде и доводят объем раствора до 1 л); 0,1 н. раствор тиосульфата натрия; 4 н. раствор серной кислоты; 0,5%-ный раствор крахмала; иодид калия	Пипетки на 1, 2 и 10 мл; бюретки на 25 и 50 мл; колбы конические на 250 мл

ионов при их совместном присутствии

до As (V) и обратном титровании избытка As (III) раствором иода.

Методика	Расчет
В коническую колбу с 25 мл арсенита натрия и 5 мл 5%-ного раствора гидрокарбоната натрия при перемешивании приливают из бюретки столько сточной воды, чтобы небольшое количество арсенита осталось не окисленным. Через 5 мин при сильном перемешивании в колбу вводят 2—3 мл 2 н. раствора уксусной кислоты. Затем приливают 0,5%-ный раствор крахмала и титруют раствором иода. Определению мешают гипобромиты, гипоиодиты, бромиты, иодиты	$X = \frac{(a - bK)\, 0{,}2575 \cdot 1000}{V}$, где X — содержание гипохлорит-ионов, мг/л; a — объем 0,01 н. раствора арсенита, введенного в колбу в начале определения, мл; b — объем раствора иода, израсходованного на титрование избытка арсенита, мл; K — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора иода к точно 0,01 н.; V — объем анализируемой пробы, прибавленной к раствору арсенита, мл; 0,2575 — количество гипохлорит-ионов, эквивалентное 1 мл 0,01 н. раствора арсенита, мг

рит-ионов и последующем вычитании из нее содержания гипохлорит-ионов.

Методика	Расчет
В пробу (объем такой же, как и при определении гипохлорит-ионов) (см. п. 5.1.3.1) вносят 0,5 г иодида калия и 10 мл 4 н. серной кислоты. Выделившийся иод медленно титруют 0,01 н. раствором тиосульфата, прибавляя в конце титрования 1—2 мл 0,5%-ного раствора крахмала. Если анализируемая вода содержит большие количества нитритов, гексацианоферратов (III), меди (II) или железа (III), вместо 4 н. серной кислоты применяют ацетатный буферный раствор (pH 4,5)	$X_1 = \frac{(cK_1 + bK - a)\, 0{,}1686 \cdot 1000}{V}$, где X_1 — содержание хлорит-ионов, мг/л; c — объем 0,01 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного при последнем титровании (титруется выделившийся иод), мл; K_1 — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата к точно 0,01 н.; 0,1686 — количество хлорит-ионов, эквивалентное 1 мл 0,01 н. раствора тиосульфата натрия, мг; a, b, K и V расшифрованы в п. 5.1.3.1

5.1.3.3. Определение хлорат-ионов

Метод основан на окислении хлорат-ионами метаарсенятной кислоты с последу-

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
0,01 н. раствор арсенита натрия (см. п. 5.1.3.1); 0,01 н. раствор бромата калия (0,2784 г $KBrO_3$ растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л. Полученный раствор титруют 0,01 н. раствором арсенита натрия, для чего пипеткой отмеривают 20 мл 0,01 н. раствора $NaAsO_2$, сильно подкисляют его концентрированной соляной кислотой (пл. 1,19 г/см^3), нагревают до 60° С, прибавляют несколько капель 0,1%-ного раствора метилового оранжевого и титруют приготовленным раствором до обесцвечивания); 0,1%-ный раствор метилового оранжевого; соляная кислота концентрированная; бромид калия	Пипетки на 1 и 50 мл; бюретки на 25 и 50 мл; колбы конические на 250 мл; цилиндры мерные на 10 мл; воронка химическая; термометр химический на 100° С, Электроплитка

5.1.3.4. Определение общего содержания хлора и хлорид-ионов

Метод основан на восстановлении сульфатом железа (II) всех окисных соедине-

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Раствор соли железа (II) (30 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ растворяют в воде, прибавляют 50 мл концентрированной серной кислоты и разбавляют водой до 1 л); раствор железо(III)-аммонийсульфата (к насыщенному на холоду раствору соли приливают по каплям азотную кислоту до исчезновения бурой окраски раствора); раствор роданида калия или аммония 0,1 н. или 0,01 н.; раствор нитрата серебра 0,01 н. или 0,1 н.; азотная кислота 1 : 2 и 1 : 9. Установку титра раствора роданида калия или аммония и нитрата серебра осуществляют следующим образом: для определения отношения концентраций этих растворов к 40 мл раствора нитрата серебра прибавляют 5 мл 6 н. раствора азотной кислоты и 1 мл раствора $NH_4Fe(SO_4)_2$. Раствор титруют раствором роданида соответствующей концентрации (0,1 н. или 0,01 н.) до появления неисчезающей при перемешивании слабо-розовой окраски. Число миллилитров израсходованного раствора роданида делят на 40 и получают отношение концентраций. Затем в коническую колбу приливают точно отмеренный объем раствора хлорида натрия 0,1 н. или 0,01 н. концентрации и в присутствии 5 мл азотной кислоты (1 : 9) прибавляют точно отмеренное количество раствора нитрата серебра. Осадок	Пипетки на 2 и 25 мл; бюретка на 25 мл; мерный цилиндр на 100 мл; конические колбы на 250 мл; химическая воронка. Электроплитка или песчаная баня

ющим броматометрическим титрованием ее избытка.

Методика	Расчет
К пробе воды (объем такой же, как и при определении гипохлорит-ионов (см. п. 5.1.3.1)) прибавляют 50 мл раствора арсенита натрия, 0,05 г бромида калия и концентрированную соляную кислоту из расчета 1 мл кислоты на 7 мл жидкости. Прикрыв колбу воронкой, пробу кипятят 15 мин при слабом нагревании, охлаждают до 60° С и при перемешивании медленно оттитровывают избыток $HAsO_2$ раствором бромата калия до исчезновения окраски метилового оранжевого	$$X_2 = \frac{[(50-d)K_2 - cK_1]\,0{,}1391\cdot 1000}{V},$$ где X_2 — содержание хлорат-ионов, мг/л; d — объем раствора бромата калия, израсходованного на обратное титрование избытка арсенита натрия, мл; K_2 — поправочный коэффициент для приведения раствора бромата калия к точно 0,01 н.; 0,1391 — количество хлорат-ионов, эквивалентное 1 мл 0,01 н. раствора бромата калия, мг; c, K_1 расшифрованы в п. 5.1.3.2; V — в п. 5.1.3.1

ний хлора до хлорид-иона и последующем аргентометрическом его определении.

Методика	Расчет
25—30 мл пробы с 75 мл раствора сульфата железа (II) кипятят 10—15 мин, накрыв колбу воронкой. Сняв колбу с нагревательного прибора, прибавляют в нее осторожно 2 мл разбавленной (1 : 2) азотной кислоты и дают отстояться 10—15 мин для окисления избыточного железа (II). Колбу охлаждают под краном, наливают в нее избыток 0,1 н. или 0,01 н. раствора (в зависимости от содержания хлоридов) нитрата серебра. Осадок хлорида серебра фильтруют, тщательно промывают азотной кислотой (1 : 9) колбу и воронку и промывают осадок на	$$X_3 = X_4 - 0{,}689X - 0{,}526X_1 - 0{,}425X_2,$$ где X_3 — содержание хлоридов, мг/л; X_4 — общее содержание хлора, мг/л; X — содержание гипохлорит-ионов (см. 5.1.3.1), мг/л; X_1 — содержание хлорит-ионов (см. п. 5.1.3.2), мг/л; X_2 — содержание хлорат-ионов (см. п. 5.1.3.3), мг/л; 0,689; 0,526; 0,425 — коэффициенты пересчета гипохлорит-, хлорит- и хлорат-ионов на хлорид-ионы. $$X_4 = \frac{(aK_1 - bK_2)\,3{,}546\cdot 1000}{V},$$ где a — объем прибавленного раствора серебра, мл; b — объем израсходованного на титрование раствора роданида, мл; K_1, K_2 — поправочные коэффициенты (см. ниже); V — объем пробы, мл; 3,546 (0,3546) — количество хлора, эквивалентное 1 мл 0,1 н. (0,01 н.) раствора нитрата серебра, мг. Поправки для приведения концентрации раствора нитрата серебра к точно 0,1 н. (0,01 н.) рассчитывают по формуле $$K_1 = \frac{m}{ncd};$$

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
отфильтровывают, тщательно промывают разбавленной азотной кислотой. Фильтрат титруют раствором роданида в присутствии 1—2 мл раствора железо(III)-аммоний-сульфата соответственно 0,1 н. или 0,01 н. раствором роданида до появления неисчезающей при взбалтывании розовой окраски	

5.1.4. Определение цианидов

5.1.4.1. Предварительная подготовка проб

Пробы воды, в которых необходимо определить цианиды, консервируют, добавляя гидроксид натрия до pH > 10.

Подготовка проб основана на отгонке цианидов в виде синильной кислоты и поглощении ее раствором щелочи. Применяется два варианта отгонки: 1) с добавлением реагентов, удерживающих в растворе нетоксичные цианиды и превращающих токсичные цианиды в синильную кислоту; 2) с добавлением реагентов, способствующих выделению синильной кислоты из всех присутствующих в растворе цианидов.

В отсутствие мешающих влияний цианиды можно определять непосредственно в пробе, без предварительной отгонки. Если был применен такой упрощенный метод, обязательно отмечают это в результатах анализа.

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Отгонка HCN из токсичных цианидов		
Метод основан на связывании гексацианоферрат-ионов ацетатом цинка для предупреждения их разложения при перегонке, а также окислении комплексного цианида меди (I) дихроматом калия и выделении из него цианидных групп; роданиды не отгоняются	Раствор дихромата калия и ацетата цинка (в 500 мл дистиллированной воды растворяют 50 г ацетата цинка и 2,5 г дихромата калия); 0,1 н. раствор соляной кислоты; 0,1 н. раствор гидроксида натрия; 0,1%-ный раствор метилового оранжевого	Пипетки на 10 мл; бюретка на 25 мл; мерные колбы на 100 и 250 мл. Прибор для перегонки (рис. 5.2); водоструйный насос

Продолжение

Методика	Расчет
фильтре. Промывные воды присоединяют к фильтрату и титруют раствором роданида калия или аммония до появления неисчезающей при взбалтывании розовой окраски	раствора роданида калия или аммония — по формуле $$K_2 = K_1 d = \frac{md}{n - cd},$$ где m — объем 0,1 н. или 0,01 н. раствора хлорида натрия; n — объем раствора нитрата серебра; c — объем раствора роданида калия или аммония; d — отношение концентраций растворов роданида калия и нитрата серебра

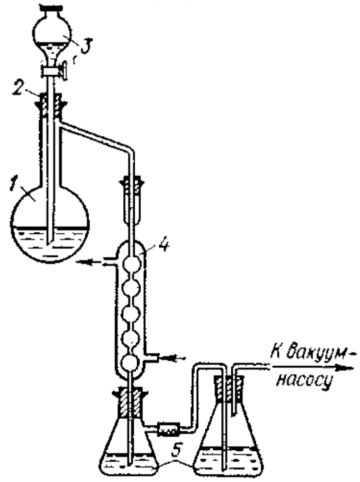


Рис. 5.2. Схема прибора для отгонки цианидов:

1 — реакционная колба; *2* — пришлифованная пробка; *3* — капельная воронка; *4* — холодильник; *5* — поглотительные сосуды.

Методика	Примечание
К 250 мл пробы (содержащей не более 25 мг/л всех цианид-ионов, включая цианогруппы гексацианоферратов) в перегонной колбе прибавляют 10 мл раствора дихромата калия и ацетата цинка и соляную кислоту до pH раствора 5,2—5,5. Объем добавляемой кислоты определяют в предварительном опыте, для чего 100 мл пробы титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты в присутствии раствора метилового оранжевого. Колбу *1* (см. рис. 5.2) соединяют с холодильником *4*. В поглотительные сосуды *5* наливают по 10 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Через 5 мин после прибавления кислоты начинают отгонку; после того как в приемник перейдет 85 мл жидкости (30—40 мин), прекращают нагревание и пропускают через систему воздух; разъе-	Определение цианидов непосредственно в сточной воде без отгона применяется при условии, что в последней нет окислителей, восстановителей, аминов, окрашенных органических веществ, сульфидов. Гексацианоферраты (II) и (III) допустимы

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Отгонка HCN из всех цианидов		
Метод основан на разложении гексацианоферрат(II)- и гексацианоферрат(III)-ионов в присутствии солей магния и ртути (II)	~0,1 н. раствор гидроксида натрия (4 г NaOH ч. д. а. растворяют в дистиллированной воде, объем доводят до 1 л); 7%-ный раствор хлорида ртути (II) (35 г $HgCl_2$ (яд!) растворяют в 500 мл дистиллированной воды); 33%-ный раствор хлорида магния (50 г $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ растворяют в 100 мл дистиллированной воды); серная кислота ч. д. а., концентрированная	Пипетки на 5, 10, 20 и 50 мл; мерные колбы на 250 и 500 мл. Прибор для перегонки (см. рис. 5.2); водоструйный насос
Осаждение цианидов и отгонка HCN из всех цианидов сточных вод		
Метод основан на осаждении цианидов, содержащихся в пробе, ионами серебра и последующей отгонке синильной кислоты	0,1 н. раствор хлорида натрия; 0,1 н. раствор нитрата серебра; концентрированная серная кислота (пл. 1,84 г/см³); дистиллированная вода	Пипетки на 5 и 20 мл; цилиндр мерный на 250 мл. Прибор для перегонки (см. рис. 5.2)

5.1.4.2. Определение цианидов с применением пиридина и бензидина

Метод основан на образовании интенсивно окрашенного производного глутаконового альдегида, образующегося при взаимодействии бромциана, пиридина и бензидина.

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Определение цианидов в водном растворе*	
2%-ный раствор арсенитной кислоты (2 г As_2O_3 с 100 мл дистиллированной воды кипятят в колбе с обратным холодильником до растворения); пири-	Пипетки на 2 мл; градуированные пипетки на 1 и 5 мл; плоскодонные ка-

Продолжение

Методика	Примечание
динив прибор, объем раствора в приемнике доводят до 100 мл дистиллированной водой. Дальнейшее определение осуществляют колориметрически при содержании токсичных цианид-ионов до 0,8 мг/л или объемным методом при содержании токсичных цианид-ионов выше 0,8 мг/л (см. далее)	в концентрациях не выше 10 мг/л
В перегонную колбу с несколькими стеклянными шариками вливают 250—500 мл пробы и воду до половины объема колбы. В поглотительные сосуды наливают по 50 мл раствора гидроксида натрия. Отсасывание регулируют так, чтобы через жидкость в колбе проходил 1 пузырек воздуха в 1 с. В колбу через воронку вводят 20 мл раствора хлорида ртути (II) и 10 мл раствора хлорида магния, через 3 мин — серную кислоту (5 мл на 100 мл перегоняемой смеси). После прибавления каждого из указанных реактивов воронку промывают дистиллированной водой. После перемешивания содержимого колбы ее нагревают до кипения и кипятят в течение 1 ч, после чего еще 15 мин пропускают воздух. Разъединив прибор, содержимое поглотительных сосудов переносят в мерные колбы вместимостью 250 мл и доводят объем дистиллированной водой до метки. Определение заканчивают колориметрическим или объемным методом (см. далее)	Расщепление устойчивых комплексных цианидов может потребовать увеличения времени отгонки
при анализе загрязненных органическими веществами	
К отфильтрованной пробе воды прибавляют 5 мл ~0,1 н. раствора хлорида натрия и 20 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра. Раствор с осадком нагревают до кипения, охлаждают до комнатной температуры, фильтруют и промывают водой с несколькими каплями раствора нитрата серебра. Осадок с фильтром помещают в колбу для перегонки, прибавляют 200 мл воды и 5 мл серной кислоты и поступают так, как при отгонке HCN из всех цианидов	При наличии цианидов в виде взвеси определение ведут в нефильтрованной хорошо перемешанной воде

Методика	Расчет
2 мл предварительно нейтрализованного соляной кислотой (0,1 н.) отгона или пробы помещают в плоскодонную калиброванную пробирку вместимостью 10 мл.	$X = \frac{a \cdot 1000}{V}$,

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
диновый реактив (60 мл чистого пиридина с т. пл. 114° С смешивают с 40 мл воды и 10 мл концентрированной соляной кислоты); 5%-ный раствор гидрохлорида бензидина в разбавленной (2 : 98) HCl; стандартный раствор цианида калия (яд!), 1 мл которого содержит около 1 мг CN^- (в 100 мл прокипяченной дистиллированной воды растворяют 0,25 г цианида калия); 0,1 н. раствор соляной кислоты; 0,1%-ный раствор метилового оранжевого; бромная вода	либрованные пробирки; колбы на 100 мл; бюретка на 25 мл. Фотоэлектроколориметр; кюветы с толщиной слоя 1 см; зеленый светофильтр (λ = 520 нм)
Определение цианидов в спиртовом экстракте	
Реактивы, перечисленные выше; экстрагенты: *н*-бутиловый (1-бутанол), *н*-амиловый (1-пентанол), изоамиловый (3-метил-1-бутанол) спирты	Посуда, перечисленная выше; пипетки на 5 мл. Фотоэлектроколориметр; кюветы с толщиной слоя 1 см; синий светофильтр (λ = 450 нм)

* Определение цианидов непосредственно в сточной воде без отгона применяется при Гексацианоферраты (II) и (III) допустимы в концентрации не выше 10 мг/л.

5.1.4.3. Определение цианидов с применением пиридина и барбитуровой

Метод основан на образовании окрашенного соединения цианид-ионов с пири

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
1%-ный раствор хлорамина Т; смешанный реактив (в 3 г барбитуровой кислоты, находящейся в мерной колбе на 50 мл, приливают небольшое количество воды, 15 мл чистого пиридина, смесь взбалтывают до растворения барбитуровой кислоты, прибавляют 3 мл концентрированной соляной кислоты, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают)	Пробирки с притертой пробкой; пипетки на 5 мл; градуированные пипетки на 1 мл. Фотоэлектроколориметр; кюветы с толщиной слоя 1 см; желтый светофильтр (λ = 584 нм)

Продолжение

Методика	Расчет
Необходимый для нейтрализации объем кислоты определяют титрованием других 2 мл отгона или пробы по метиловому оранжевому. Содержание CN^- в этих 2 мл должно находиться в пределах 0,05—2 мкг, при более высоких значениях пробу разбавляют. После нейтрализации в пробу вводят 0,2 мл бромной воды, перемешивают и удаляют избыток брома, прибавляя 0,2 мл раствора арсенитной кислоты. После перемешивания из другой пробирки приливают смесь 3 мл пиридинового реактива с 0,6 мл гидрохлорида бензидина. После перемешивания через 15—20 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре. Одновременно проводят холостой опыт с 2 мл дистиллированной воды и всеми реактивами. Для построения калибровочного графика все указанные выше реактивы приливают к стандартным растворам цианида калия, приготовленным разбавлением исходного стандартного раствора так, чтобы в 2 мл раствора содержалось 0,05—2 мкг CN^-, и измеряют оптическую плотность. Калибровочный график строят в координатах «оптическая плотность — концентрация цианид-ионов»	где X — содержание цианид-ионов, мг; a — содержание CN^--ионов, найденное по калибровочному графику, мг; V — объем пробы, взятой для анализа, мл
5 мл пробы, содержащей 0,05—0,3 мкг CN^-, нейтрализуют 0,1 н. раствором соляной кислоты. Объем кислоты определяют титрованием других 5 мл пробы кислотой по метиловому оранжевому. При нейтрализации в пробу вводят бромную воду до слабо-желтой окраски, по каплям — раствор арсенита натрия до исчезновения окраски брома и 1 каплю избытка, 5 мл экстрагента, закрывают пробкой и взбалтывают. Затем добавляют смесь растворов бензидина и пиридина и снова взбалтывают. Через 15 мин отделяют слой органического растворителя и измеряют его оптическую плотность по отношению к раствору, полученному в холостом опыте	Расчет приведен выше

отсутствии в ней окислителей, восстановителей, аминов, окрашенных веществ, сульфидов

кислоты

дином и барбитуровой кислотой.

Методика	Расчет
В пробирку помещают 5 мл отгона или первоначальной пробы (содержание CN^- 0,025—1,25 мкг), прибавляют 0,2 мл хлорамина Т, закрывают пробкой, взбалтывают и дают постоять 1 мин. После этого, перемешивая содержимое пробирки, добавляют 0,6 мл смешанного реактива, взбалтывают и оставляют на 8 мин. Оптическую плотность пурпурного раствора определяют по отношению к раствору, полученному в холостом опыте, на фотоэлектроколориметре с желтым светофильтром. Содержание цианид-ионов определяют по калибровочному графику (см. п. 5.1.4.2). Метод примерно вдвое чувствительнее описанного выше	Расчет см. в п. 5.1.4.2

5.1.4.4. Аргентометрическое определение цианидов

Метод основан на связывании всех цианид-ионов в комплексное соединение.

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
1 н. раствор гидроксида натрия (40 г NaOH растворяют в дистиллированной воде и доводят объем дистиллированной водой до 1 л); 0,03%-ный раствор *п*-диметиламинобензилиденроданина в ацетоне (устойчив в течение двух недель при хранении в холодном месте в темной бутыли); 0,05 и 0,01 н. растворы нитрата серебра; 0,01 н. раствор хлорида натрия (0,5844 г хлорида натрия ч. д. а., высушенного при 105° С, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л)	Градуированные пипетки на 1 мл; бюретка на 25 мл; колбы конические на 250 мл; цилиндр мерный на 250 мл

5.1.5. Определение роданидов

5.1.5.1. Определение в водах, слабозагрязненных органическими веществами

Метод основан на образовании окрашенных соединений при взаимодействии

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Основной раствор роданида, 1 мл которого содержит 1 мг CNS^- (1,673 г роданида калия растворяют в мерной колбе на 1 л и доводят объем до метки); свежеприготовленный рабочий раствор, 1 мл которого содержит 1 мкг CNS^- (1 мл основного раствора разбавляют водой до объема 1 л); другие реактивы, применяемые при определении цианидов колориметрическим методом (см. пп. 5.1.4.2 и 5.1.4.3); 0,1%-ный раствор хлорида железа (III); 1%-ный раствор формальдегида	Посуда, описанная в пп. 5.1.4.2 и 5.1.4.3; пипетки на 2 мл; плоскодонные пробирки с притертой пробкой; стакан химический. Электрическая плитка

Применяется после предварительной отгонки циановодорода, полученного при разложении токсичных цианидов или всех цианидов (см. п. 5.1.4.1).

Методика	Расчет
Полученный при перегонке дистиллят помещают в колбу для титрования и разбавляют дистиллированной водой до объема 150—200 мл. Раствор подщелачивают гидроксидом натрия до pH 11 и добавляют к нему 0,5 мл *п*-диметиламинобензилиденроданина. Титруют раствором нитрата серебра до перехода желтой окраски в красную. Одновременно выполняют холостой опыт с дистиллированной водой. Метод применим для анализа дистиллята из пробы объемом 250 мл, содержащей 2—40 мг CN^-, с использованием 0,01 н. раствора нитрата серебра, а при содержании цианидов 10—200 мг/л — с использованием 0,05 н. раствора. При определении без отгонки мешают все анионы, осаждаемые серебром в условиях опыта, окрашивающие раствор вещества и большие количества жирных кислот	$X = \frac{(a - b) KNV \cdot 52{,}04 \cdot 1000}{V_1 V_2}$, где X — содержание цианид-ионов, мг/л; a — объем раствора нитрата серебра, израсходованного на титрование всего отгона или его аликвотной порции, мл; b — объем раствора нитрата серебра, израсходованного в холостом опыте, мл; K — поправочный коэффициент для приведения к точной нормальности раствора нитрата серебра; N — нормальность нитрата серебра; V — объем оттитрованной порции отгона, мл; V_1 — общий объем отгона, мл; V_2—объем пробы, взятой на определение, мл; 52,04 — эквивалент цианид-ионов

и сульфидами

роданид-ионов с пиридином и бензидином или пиридином и барбитуровой кислотой.

Методика	Расчет
Пробу анализируют в течение суток с момента отбора. К 2 мл пробы (содержание CNS^- не должно превышать 5 мкг), помещенной в плоскодонную пробирку с притертой пробкой, прибавляют соляную кислоту. Избыток ее должен равняться 0,05—0,06 мл. Количество прибавляемой кислоты устанавливают при титровании отдельной пробы сточной воды в присутствии метилового оранжевого. После нейтрализации открытую пробирку помещают в стакан с водой, воду нагревают до кипения и оставляют в ней пробирку на 30 мин. После охлаждения пробирки прибавляют к ее содержимому дистиллированную воду до объема 2 мл	$X = \frac{2C}{V}$; $Y = \frac{5C}{V}$, где X — содержание роданид-ионов, мг/л; Y — содержание роданид-ионов при использовании экстракционного варианта, мг/л; C — концентрация роданид-ионов, най-

Реактивы, материалы	Посуда, приборы

5.1.5.2. Определение в сильнозагрязненных водах

Метод основан на предварительном осаждении роданид-ионов нитратом серебра с последующим их определением в виде роданистоводородной кислоты, образующейся после обработки осадка сероводородом.

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Реактивы, описанные в п. 5.1.5.1; ~1 н. раствор нитрата серебра; сероводородная вода; ацетон	Пипетки на 2 мл; мерный цилиндр на 25 мл; мерная колба на 500 мл; стаканы химические на 600 мл; воронки химические; колбы конические на 250 мл; фарфоровая чашка. Электроплитка; водяная баня

5.1.6. Определение гексацианоферратов (II) и (III)

5.1.6.1. Определение гексацианоферратов (II)

Метод основан на образовании берлинской лазури.

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Основной стандартный раствор калийгексацианоферрата (II), содержащий в 1 мл 1 мг $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (0,9964 г перекристаллизованного $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки в мерной колбе на 500 мл); рабочие растворы, содержащие 0,1 и 0,01 мг/мл $[Fe(CN_6)]^{4-}$ (готовят разбавлением основного раствора соответственно в 10 и 100 раз	Мерные колбы на 50 мл; пипетки на 5, 10, 15, 20 и 25 мл. Фотоэлектроколориметр; оранжево-красный светофильтр ($\lambda = 610$ нм); кювета с толщиной слоя 3 см

Продолжение

Методика	Расчет
и все реактивы, применяемые в ходе определения цианидов смесью пиридина и бензидина. При использовании метода определения с применением пиридина и барбитуровой кислоты перед добавлением хлорамина в пробу вводят 0,1%-ный раствор хлорида железа (III). Определению мешают цианиды, большие количества сульфидов и органических веществ, особенно аминов. Для окрашенных и мутных вод применяют вариант, описанный в п. 5.1.5.2. Цианиды разрушают формальдегидом	денная по калибровочному графику, мг/л; V — объем пробы для анализа, мл; 2 — объем, до которого доводят пробу при обычном ходе анализа, мл; 5 — объем, до которого доводят пробу при экстракционном варианте анализа, мл

Методика	Расчет
500 мл пробы в присутствии нескольких капель 1%-ного раствора хлорида натрия и 10—15 мл раствора нитрата серебра нагревают до кипения, охлаждают, фильтруют и промывают осадок поочередно водой и ацетоном для освобождения от органических веществ. Фильтр с осадком переносят в колбу, прибавляют 20 мл сероводородной воды и при перемешивании выдерживают в течение 30 мин на кипящей водяной бане. Осадок сульфида серебра отфильтровывают, промывают водой и отбрасывают. Фильтрат, содержащий роданистоводородную кислоту, упаривают в фарфоровой чашке до объема 10 мл и в 2 мл определяют роданиды (см. п. 5.1.5.1)	Расчет см. в п. 5.1.5.1

Методика	Расчет
Пробу (с содержанием $[Fe(CN)_6]^{4-}$-ионов 0,025—0,6 мг) нейтрализуют 0,1 н. раствором щелочи (требующийся объем раствора щелочи устанавливают в специальной пробе с метиловым оранжевым) и разбавляют, доводя объем содержимого колбы на 50 мл до метки. Перемешивают, прибавляют 2 мл раствора хлорида железа (III). Через 3 ч раствор переносят в кювету и измеряют оптическую плотность по отношению к раствору, полученному в холостом опыте (дистиллированная вода, обра-	Содержание гексацианоферрата (II) находят по калибровочному графику

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
и хранят в темных склянках не более 5 дней); 0,1%-ный раствор хлорида железа (III) (на каждые 100 мл этого раствора прибавляют 5 мл разбавленной (1 : 7) соляной кислоты); 0,1 н. раствор гидроксида натрия; 0,1%-ный раствор метилового оранжевого	

5.1.6.2. Определение гексацианоферратов (III)

Метод основан на образовании синего коллоидного раствора турнбулевой сини.

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Основной стандартный раствор калийгексацианоферрата (III), в 1 мл которого содержится 1 мг $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (0,7767 г перекристаллизованного $K_3[Fe(CN)_6]$ растворяют в дистиллированной воде, в мерной колбе на 500 мл, разбавляют, доводя объем до метки, и хранят в склянке темного стекла); рабочие стандартные растворы гексацианоферрата (III), содержащие 0,1 и 0,01 мг $[Fe(CN)_6]^{3-}$ в 1 мл (получают соответственным разбавлением основного стандартного раствора и хранят не более 5 дней); 0,1%-ный раствор сульфата железа (II) (на каждые 100 мл раствора прибавляют 5 мл разбавленной (3 : 97) серной кислоты)	Посуда и приборы, описанные в п. 5.1.6.1

5.1.6.3. Определение суммарного содержания гексацианоферратов (II) и (III)

Пробу сточной воды с содержанием от 0,025 до 0,6 мг • ион $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$ нейтрализуют в мерной колбе на 50 мл 0,1 н. раствором щелочи или кислоты, добавляют (после доведения объема до метки) по 1 мл хлорида железа (III) и сульфата железа (II) (см. пп. 5.1.6.1 и 5.1.6.2) перемешивают и через 3 ч определяют оптическую плотность раствора. В раствор сравнения также добавляют по 1 мл $FeCl_3$ и $FeSO_4$. Для расчета пользуются калибровочными графиками (см. пп. 5.1.6.1 и 5.1.6.2).

Суммарное содержание гексацианоферратов (II) и (III) можно определить также, вычитая из общего содержания цианидов содержание токсичных цианидов и умножая полученную разность на 1,36.

Продолжение

Методика	Расчет
ботанная таким же количеством раствора хлорида железа). Для построения калибровочного графика отбирают порции рабочих стандартных растворов, содержащих от 0,025 до 0,6 мг ионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$, переносят в колбы вместимостью 50 мл, доливают до метки дистиллированной водой, перемешивают и продолжают дальше так, как при анализе пробы. Если концентрация роданид-ионов превышает содержание ионов гексациано-феррата (II) более чем в 5 раз, в холостом опыте в раствор вводят роданид-ионы в количестве, соответствующем содержанию в пробе	

Методика	Расчет
Методика определения аналогична описанной в п. 5.1.6.1, но вместо раствора соли железа (III) прибавляют такой же объем раствора соли железа (II). Калибровочный график строят, используя стандартный раствор $K_3[Fe(CN)_6]$. Роданиды определению не мешают	Содержание гексацианоферрата (III) находят по калибровочному графику

5.1.7. Определение цианатов

Метод основан на колориметрическом или титриметрическом определении аммиака, отгоняемого в сильнощелочной среде или образующегося при подщелачивании раствора после полного разложения цианатов в кислой среде. Определение проводят в атмосфере, не содержащей аммиака.

5.1.7.1. Определение малых количеств цианатов

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Реактив Несслера (см. п. 4.3.8); основной стандартный раствор соли аммония, 1 мл которого содержит 0,215 мг NH_4^+ и соответствует 0,05 мг NCO^- (0,787 г чистого сульфата аммония растворяют в дистиллированной воде и разбавляют до 1 л); 25%-ный раствор щелочи; 4%-ный раствор сульфида натрия; разбавленная (1:4) серная кислота; 0,1 н. раствор соляной кислоты; 0,5%-ный спиртовой раствор фенолфталеина. Растворы готовят на безаммиачной воде, в опытах пользуются также безаммиачной водой (см. п. 4.3.8)	Пипетки на 2, 5, 10, 20 и 25 мл; мерные колбы на 100 мл; стаканы химические на 250 мл; колбы конические на 250 мл. Прибор для отгонки аммиака (колба плоскодонная, каплеуловитель, холодильник, приемник); электроплитка; фотоэлектроколориметр; синий светофильтр ($\lambda = 413$ нм); кюветы с толщиной слоя 3 см

5.1.7.2. Определение больших количеств цианатов

Реактивы, материалы	Посуда, приборы	Методика
Реактивы и материалы, описанные в пп. 4.3.8 и 5.1.7.1	Посуда и приборы, описанные в пп. 4.3.8 и 5.1.7.1	Предварительная подготовка пробы описана в п. 5.1.7.1. Дистиллят собирают в приемник, содержащий 50 мл раствора борной кислоты. Аммиак определяют по методике, описанной в п. 4.3.8

5.1.8. Определение ртути

Метод основан на образовании дитизоната ртути.

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
0,002%-ный раствор дитизона в CCl_4 или $CHCl_3$ (при необходимости предварительной очистки навеску дитизона массой 30—40 мг растворяют в 100 мл органического растворителя.	Пипетки на 5, 10, 50 и 100 мл; бю-

Методика	Расчет
Пробу сточной воды, содержащую 0,02—0,5 мг цианат-ионов, помещают в стакан вместимостью 250 мл и разбавляют дистиллированной водой до 100 мл. Прибавляют 5 мл 25%-ного раствора щелочи и 10 мл 4%-ного раствора сульфида натрия, нагревают до кипения и кипятят 0,5 ч. При содержании аммонийных солей выше 5 мг/л кипячение повторяют 1—2 раза, обмывая стенки колбы дистиллированной водой и поддерживая постоянный объем воды (до 100 мл). Содержимое стакана охлаждают, нейтрализуют серной кислотой (1 : 4) по фенолфталеину, прибавляют избыток этой кислоты (5 мл) и кипятят 0,5 ч. Содержимое стакана переносят в колбу для отгонки, приливают 20 мл раствора щелочи, соединяют колбу с холодильником, конец которого погружен в 0,1 н. раствор соляной кислоты, налитой в приемник, и отгоняют 50—60 мл дистиллята. Дистиллят переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют водой до метки, перемешивают, отбирают 10—25 мл полученного раствора, приливают 2 мл реактива Несслера, перемешивают, разбавляют в мерной колбе до 100 мл и через 5 мин определяют оптическую плотность раствора по отношению к раствору, полученному в холостом опыте. Для построения калибровочного графика 0,5; 1,0; 2,0; ...; 10 мл рабочего раствора сульфата аммония помещают в колбы на 100 мл. Каждую порцию раствора разбавляют дистиллированной водой до объема 25 мл, прибавляют по 2 мл реактива Несслера и определяют оптическую плотность	Содержание цианатов определяют по калибровочному графику

Расчет
$$X = \frac{aK \cdot 0{,}84 \cdot 1000}{V},$$ где X — содержание цианат-ионов; a — объем 0,02 н. раствора серной кислоты, израсходованного на титрование отгона, мл; K — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора серной кислоты к точно 0,02 н.; V — объем анализируемой пробы, мл; 0,84 — количество цианат-ионов, эквивалентное 1 мл точно 0,02 н. раствора серной кислоты, мг

Методика	Расчет
50—100 мл пробы (содержащей не более 10 мкг ртути) помещают в делительную воронку вместимостью 200 мл, прибавляют 10 мл ацетатного буферного раствора, 5 мл ЭДТА и пере-	$X = \frac{aT \cdot 1000}{V}$,

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Профильтрованный раствор взбалтывают с несколькими порциями разбавленного (1 : 100) раствора аммиака. Все экстракты соединяют в делительной воронке, прибавляют 50—100 мл органического растворителя, подкисляют 1%-ным раствором серной кислоты и встряхивают. Перешедший в слой органического растворителя дитизон отделяют, разбавляют этим же растворителем до 500 мл и сохраняют под слоем 1%-ной серной кислоты в темной склянке. Перед определением раствор разбавляют тем же растворителем в 100 раз), титр раствора дитизона устанавливают по стандартному раствору соли ртути, в 1 мл которого содержится 1,0 мкг ртути (см. методику); 0,1 н. раствор ЭДТА (18,6 г препарата растворяют в воде и доводят объем раствора до 1 л); ацетатный буферный раствор (смешивают равные объемы 1 н. раствора ацетата натрия и 1 н. раствора уксусной кислоты)	ретка на 25 мл; микробюретка на 2 мл; конические колбы на 250 мл; пробирки; делительная воронка на 200 мл

5.1.9. Определение кадмия

Метод основан на образовании в щелочной среде окрашенного дитизоната кадмия.

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Основной раствор соли кадмия, содержащий в 1 мл 1 мг кадмия (0,1 г чистого металлического кадмия растворяют в избытке концентрированной соляной кислоты, обеспечивающем после разбавления раствора до 100 мл концентрацию кислоты в нем ~ 1 н.); рабочий раствор, 1 мл которого содержит 1 мкг кадмия (1 мл основного раствора отмеривают микробюреткой в мерную колбу на 1 л и разбавляют, доводя объем раствора до метки дистиллированной водой); раствор аммиака (на дно эксикатора наливают концентрированный раствор аммиака, а на сетку эксикатора помещают чашку с дистиллированной водой на сутки); 25%-ный раствор гидроксида натрия, испытанный на чистоту (раствор щелочи разбавляют равным объемом дистиллированной воды и взбалтывают с раствором дитизона в четыреххлористом углероде: если слой четыреххлористого углерода обесцветился или стал слабожелтым, реактив считают пригодным); 0,2%-ный раствор дитизона, из которого, разбавляя его очищенным четыреххлористым углеродом, получают 0,05 и 0,005%-ные растворы (очистка дитизона описана в п. 5.1.8); четыреххлористый углерод (торговый реактив промывают концентрированной серной кислотой до момента, когда она перестанет окрашиваться, обрабатывают известью, а затем перегоняют в присутствии небольшого количества извести); дважды перегнанная вода (используется для приготовления растворов и во всех операциях); 0,1 и 0,01 н. растворы соляной кислоты;	Пипетки на 2, 5 и 10 мл; градуированные пипетки на 1 и 5 мл; бюретки на 25 мл; колбы конические на 100 мл; делительные воронки на 100 мл; плоскодонные калиброванные пробирки с притертой пробкой. Фотоэлектроколориметр; кюветы с толщиной слоя 2 см; зеленый светофильтр (λ = = 508 нм)

Продолжение

Методика	Расчет
мешивают (в случае необходимости пробу нейтрализуют, определив расход кислоты или щелочи в специальной пробе). К раствору прибавляют из микробюретки 1 мл титрованного раствора дитизона, 1—2 мин встряхивают и сливают нижний слой органического растворителя в пробирку, снова прибавляют 1 мл раствора дитизона, встряхивают делительную воронку и собирают экстракт в другую пробирку. Операцию повторяют до тех пор, пока очередная порция органического растворителя не приобретет зеленую (или промежуточную между зеленой и золотистой) окраску. Количество пробирок с оранжевым экстрактом отвечает количеству миллилитров дитизона, израсходованного на титрование (пробирка с раствором промежуточной окраски содержит 0,5 мл дитизона)	где X — содержание ртути, мг/л; a — объем раствора дитизона, израсходованного на титрование, мл; T — титр дитизона, мг/мл; V — объем пробы, мл

Методика	Расчет
Пробу воды, содержащую 0,5—5 мкг кадмия, помещают в делительную воронку, разбавляют 10 мл дистиллированной воды, нейтрализуют 0,1 н. раствором кислоты или щелочи (количество которых определяют титрованием специальной пробы в присутствии метилового оранжевого). Затем подкисляют несколькими каплями 0,1 н. раствора соляной кислоты, прибавляют 2 мл 1%-ного раствора гидроксиламина, 0,5 мл 20%-ного раствора лимонной кислоты, нейтрализуют раствор по лакмусовой бумаге очищенным раствором аммиака и добавляют избыток аммиака (3 мл). Приливают 5 мл 0,05%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде. Смесь встряхивают 2 мин. Слой четыреххлористого раствора сливают во вторую делительную воронку. К водному раствору снова добавляют 5 мл раствора дитизона и экстрагируют кадмий. Операцию повторяют до тех пор, пока цвет прибавляемой порции дитизона не перестанет изменяться при взбалтывании с раствором. Экстракты соединяют, промывают водой и извлекают кадмий двукратной обработкой экстракта 0,01 н. соляной кислотой (порциями по 4 мл). Слой четыреххлористого углерода отбрасывают, а водный раствор переносят в делительную воронку и промывают четыреххлористым углеродом. После отделения последнего к водному слою прибавляют 5 мл гидроксида натрия и экстрагируют кадмий 0,005%-ным раствором дитизона до прекращения окрашивания в розовый цвет слоя органического растворителя после взбалтывания. Раствор дитизона прибавляют порциями по 2 мл, экстракт сливают в другую делительную воронку. Соединенные вместе экстракты промывают один	Содержание кадмия определяют по калибровочному графику

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
1%-ный раствор гидрохлорида гидроксиламина; 20%-ный раствор лимонной кислоты; 0,1%-ный раствор метилового оранжевого; лакмусовая бумага	

5.1.10. Определение никеля

Метод основан на образовании розово-красного осадка ионов никеля с диметилглиоксимом.

5.1.10.1. Диметилглиоксиматный метод с гравиметрическим окончанием

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
1%-ный спиртовой раствор диметилглиоксима; концентрированная соляная кислота (пл. 1,19 г/см³); концентрированная азотная кислота (пл. 1,4 г/см³); разбавленный раствор аммиака (1 : 1); винная или лимонная кислота; 3%-ный пероксид водорода; дважды перегнанная вода	Пипетки на 1, 2 и 20 мл; градуированные пипетки на 1 и 10 мл; чашки фарфоровые; воронка химическая; стаканы химические на 250 мл; стеклянные фильтры № 2 или 3; эксикатор. Электроплитка; водяная баня; сушильный шкаф; весы техохимические и аналитические

Продолжение

Методика	Расчет
раз дистиллированной водой (небольшим объемом), после чего помещают в калиброванную пробирку с притертой пробкой, доводят до определенного объема четыреххлористым углеродом, перемешивают и колориметрируют, используя в качестве раствора сравнения раствор, полученный в холостом опыте. Калибровочный график строят, отбирая порции 0,5; 1; 2; ...; 5 мл рабочего стандартного раствора соли кадмия, разбавляют каждую порцию дистиллированной водой, переносят в делительную воронку, прибавляют 5 мл раствора гидроксида натрия, экстрагируют 0,005%-ным раствором дитизона несколько раз и определяют оптическую плотность, как описано выше. Если сточная вода окрашена органическими веществами, переходящими в слой четыреххлористого углерода, их предварительно экстрагируют четыреххлористым углеродом (без добавления дитизона) до прекращения окрашивания растворителя	

Методика	Расчет
Пробу сточной воды, содержащую 1—10 мг никеля, помещают в фарфоровую чашку, прибавляют 2 мл соляной кислоты, 0,5 мл азотной кислоты и досуха выпаривают. Остаток обрабатывают 1—2 мл концентрированной соляной кислоты, прибавляют к нему 20 мл дистиллированной воды и нагревают до растворения солей. Отфильтровав кремневую кислоту, промывают осадок горячей водой. Фильтрат с промывными водами упаривают до объема 15—20 мл, катионы, мешающие определению, связывают в гидроксокомплексы 0,1 г винной или лимонной кислоты и нейтрализуют раствор аммиаком (1 : 1). В случае образования осадка его растворяют несколькими каплями соляной кислоты, снова прибавляют 0,1 г винной или лимонной кислоты. Затем раствор подкисляют до слабокислой реакции соляной кислотой, нагревают почти до кипения, вводят 6—7 мл раствора диметилглиоксима и нейтрализуют аммиаком до слабого запаха. Оставляют раствор на 20—30 мин на водяной бане, затем фильтруют через высушенный при 110—120° С, охлажденный в эксикаторе и взвешенный стеклянный фильтр № 2 или 3. Осадок тщательно промывают горячей водой (в тигле), высушивают при 110—120° С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Определению мешают все катионы, выпадающие в виде гидроксидов. Железо (II) переводят в железо (III)	$X = \frac{(a - b) \times 0{,}2032 \cdot 1000}{V}$ где X — содержание никеля, мг/л; a — масса тигля с осадком, мг; b — масса пустого тигля, мг; V — объем пробы, мл; 0,2032 — коэффициент пересчета диметилглиоксимата никеля на никель

5.1.10.2. Диметилглиоксиматный метод с титриметрическим окончанием

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Реактивы, перечисленные в п. 5.1.10.1; 2н. раствор соляной кислоты; 2 н раствор гидроксида натрия, аммиачный буферный раствор с pH 10, 0,01 М раствор сульфата магния, 0,01 М раствор ЭДТА (3,7224 г соли $Na_2H_2(C_{10}H_{12}O_8N_2) \cdot 2H_2O$ ч. д. а., высушенной при 80° С, растворяют в дважды перегнанной воде и доливают ее до объема 1 л); эриохромчерный Т (0,5 г эриохромчерного Т растирают в ступке с 50 г NaCl ч. д. а.)	Посуда, перечисленная в п. 5.1.10.1; колбы конические на 250 мл; бюретка на 25 мл

5.1.10.3. Диметилглиоксиматный метод с колориметрическим окончанием

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Реактивы, перечисленные в п. 5.1.10.1; свежеприготовленный стандартный раствор соли никеля, содержащий в 1 мл 0,002 мг никеля (0,0478 г сульфата никеля $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ или 0,0495 г нитрата никеля $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ растворяют в дистиллированной воде и разбавляют до 1 л; 50 мл полученного раствора разбавляют водой в мерной колбе на 250 мл до метки); 3%-ный раствор перекиси водорода; сульфит натрия; сероводородная вода; раствор аммиака (пл. 0,91 г/см³); бромная вода	Пипетки на 2 мл; градуированные пипетки на 1 и 5 мл; мерные колбы на 25 мл; чашка фарфоровая; стаканы химические на 250 мл, воронки химические. Электроплитка; водяная баня; фотоэлектроколориметр; синий светофильтр (λ=450 нм); кюветы с толщиной слоя 1 см

Методика	Расчет
Осаждают никель в виде диметилглиоксимата по методике, описанной в п. 5.1.10.1. Полученный осадок растворяют на стеклянном фильтре небольшим объемом 2 н. соляной кислоты и несколько раз промывают фильтр водой. К раствору прибавляют в небольшом избытке раствор ЭДТА, нейтрализуют 2 н. раствором гидроксида натрия, разбавляют до 100 мл, приливают 2 мл аммиачного буферного раствора, эриохромчерный Т и титруют 0,01 М раствором сульфата магния до перехода синей окраски в красную	$X = \frac{aT \cdot 1000}{V}$, где X — содержание никеля, мг/л; a — объем израсходованного на титрование раствора комплексона, мл; T — количество никеля, соответствующее 1 мл раствора комплексона, мг; V — объем пробы, мл

Методика	Расчет
Пробу, содержащую 2—100 мкг никеля, упаривают до объема 10 мл. Если в растворе присутствуют мешающие определению вещества, их предварительно удаляют. Прибавив к пробе 2 мл 3%-ной перекиси водорода, осаждают гидроксид железа (III) раствором аммиака, осадок отфильтровывают. Хромат- и дихромат-ионы восстанавливают в кислой среде сульфитом натрия, гидроксид хрома осаждают вместе с гидроксидом железа (III). Медь осаждают сероводородом при pH 2. К упаренной до объема 10 мл пробе прибавляют 2 мл насыщенного раствора брома в воде и количественно переносят ее в мерную колбу на 25 мл. В колбу приливают 3 мл раствора аммиака (пл. 0,91 г/см³), 1 мл раствора диметилглиоксима, разбавляют водой до метки и перемешивают. Оптическую плотность полученного раствора измеряют на фотоэлектроколориметре. Раствор сравнения готовят, приливая к 10 мл воды все перечисленные выше реактивы и воду до объема 25 мл. Для построения калибровочного графика отбирают 0, 1, 5, 10, ..., 50 мл стандартного раствора, разбавляют или упаривают до объема 10 мл, обрабатывают их по методике и измеряют оптическую плотность. Определению мешают железо, хром, медь	$X = \frac{a \cdot 1000}{V \cdot 1000}$, где X — содержание никеля, мг/л; a — содержание никеля, найденное по калибровочному графику, мкг; V — объем пробы, мл

5.1.11. Определение кобальта

Метод основан на образовании окрашенного соединения кобальта с нитрозо-

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Стандартный раствор соли кобальта, содержащий в 1 мл 0,1 мг кобальта (0,0404 г $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ растворяют в воде, прибавляют 1 мл соляной кислоты и разбавляют водой до 100 мл); 0,1%-ный раствор нитрозо-R-соли; соляная кислота концентрированная (пл. 1,19 г/см^3); 5 н. раствор серной кислоты; 0,4 н. раствор перманганата калия; 20%-ный раствор сульфита натрия; 5 н. раствор гидроксида натрия; 50%-ный раствор ацетата натрия; азотная кислота, разбавленная 1 : 1	Пипетки на 5 и 25 мл; градуированные пипетки на 5 и 10 мл; мерные колбы на 50 мл; колбы конические на 250 мл. Электроплитка; фотоколориметр; зеленый светофильтр (λ = 450 нм); кюветы с толщиной слоя 3 и 5 см

5.1.12. Определение хрома

Метод основан на титриметрическом (с сульфатом железа (II)) или колори-

5.1.12.1. Определение больших количеств

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
0,1 н. титрованный раствор сульфата железа (II) или соли Мора (титр устанавливают по стандартному раствору дихромата калия); индикаторы ферроин (1,485 г 1,10-фенантролина и 0,695 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ растворяют в воде и разбавляют раствор до 100 мл); N-фенилантраниловая кислота (0,25 г реактива растворяют в 12 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия и разбавляют водой до 250 мл); 0,2%-ный водный раствор дифениламинсульфоната натрия или бария; серная кислота (1 : 3); азотная кислота (1 : 1); 2,5%-ный раствор нитрата серебра; персульфат аммония	Пипетки на 5, 10, 25 и 50 мл; градуированные пипетки на 1 и 5 мл; мерный цилиндр на 25 мл; бюретка на 25 мл; колбы конические на 250 мл. Электроплитка

R-солью.

Методика	Расчет
К 25 мл пробы для окисления восстановителей приливают 6,5 мл серной кислоты и 5 мл раствора перманганата калия, нагревают до кипения и кипятят 10 мин. Добавляя по каплям раствор сульфита натрия, разлагают избыток перманганата и осадок оксида марганца (IV). Раствор кипятят до исчезновения запаха серы, охлаждают, прибавляя 3 мл раствора гидроксида натрия, доводят до слабокислой реакции, добавляют 5 мл раствора нитрозо-R-соли, 5 мл раствора ацетата натрия и кипятят 1—2 мин. После этого прибавляют по 5 мл разбавленной 1 : 1 азотной кислоты и кипятят еще 1 мин. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу на 50 мл, разбавляют водой до метки и определяют оптическую плотность при толщине слоя в кювете 3 или 5 см (в зависимости от содержания кобальта). При анализе проб с концентрацией кобальта 0,04—0,5 мг/л калибровочный график строят с использованием стандартных растворов, содержащих 1—12 мкг Co^{2+} в 25 мл (интервал — 1 мкг). К растворам прибавляют 5 мл раствора нитрозо-R-соли, 5 мл раствора ацетата натрия, кипятят 1—2 мин и далее следуют методике. Оптическую плотность измеряют, пользуясь кюветой с толщиной слоя 3 см. При анализе проб с содержанием кобальта 0,01—0,15 мг/л пользуются растворами, содержащими 0,25—4 мкг Co^{2+} в 24 мл, и кюветами с толщиной слоя 5 см. Определению мешают цианиды, перекиси, персульфаты	Содержание кобальта определяют по калибровочному графику

метрическом (с дифенилкарбазидом) определении Cr (VI).

Методика	Расчет
О п р е д е л е н и е о б щ е г о х р о м а. 5—50 мл пробы разбавляют дистиллированной водой до 300 мл, прибавляют 15 мл серной кислоты, 3 мл азотной кислоты, 0,2 мл раствора нитрата серебра, 0,5 г персульфата аммония; смесь кипятят 10 мин, охлаждают, приливают 3—4 мл одного из индикаторов и титруют раствором соли железа (II) до перехода окраски. О п р е д е л е н и е х р о м а (VI). Содержание шестивалентного хрома определяют так же, но без окисления хрома персульфатом аммония. С о д е р ж а н и е х р о м а (III) устанавливают по разности результатов определения общего и шестивалентного хрома	$X = \frac{aK \cdot 1{,}73 \cdot 1000}{V}$, где X — содержание хрома, мг/л; a — объем израсходованного на титрование раствора соли железа (II), мл; K — коэффициент для приведения концентрации раствора соли железа (II) к точно 0,1 н.; V — объем пробы, мл; 1,73—количество хрома, эквивалентное 1 мл 0,1 н. раствора соли железа (II), мг

5.1.12.2. Определение малых количеств

Реактивы, материалы	Посуда, приборы	Мето-
Определение малых количеств хрома в воде, имеющей кислую реакцию и не		
0,1%-ный спиртовой раствор дифенилкарбазида; 0,1 н. раствор гидроксида натрия; 2 н. раствор серной кислоты; 0,2%-ный раствор персульфата аммония; 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина	Пипетки на 5, 10, 20 и 50 мл; градуированные пипетки на 1 мл; мерные колбы на 50 и 100 мл; конические колбы на 100 мл; бюретка на 25 мл. Электроплитка; фотоэлектроколориметр; зеленый светофильтр (λ = 540 нм); кюветы с толщиной слоя 5 см	Определение хрома (VI). Пробу, содержащую от 1,0 до 50,0 мкг хрома, разбавляют в мерной колбе до объема 100 мл дистиллированной водой. Отобрав три порции по 20 мл, одну из них нейтрализуют 0,1 н. раствором гидроксида натрия по фенолфталеину до появления бледно-розовой окраски, вторую нейтрализуют таким же количеством щелочи, но без индикатора, приливают к ней 0,5 мл раствора серной кислоты и 0,4 мл раствора дифенилкарбазида. Через 10 мин определяют оптическую плотность раствора по отношению к третьей пробе,
Определение малых количеств хрома в воде, имеющей щелочную реакцию или		
0,1%-ный спиртовой раствор дифенилкарбазида; содово-магнезиальная смесь (1 часть безводного карбоната натрия и 2 части оксида магния растирают в фарфоровой ступке); насыщенный раствор сернистой кислоты (дистиллированную воду насыщают оксидом серы (IV), приготовленным действием серной кислоты на сульфит натрия или медные стружки из расчета 100 г серной кислоты пл. 1,84 г/см³ на 100 г меди); 0,2 и 2 н. растворы серной кислоты; оксид магния (торговый препарат, растертый в фарфоровой ступке); 0,1%-ный раствор метилового оранжевого; 0,1 н. раствор гидроксида натрия; 0,2%-ный раствор	Посуда и приборы, описанные выше; воронки химические; стаканы химические на 150 мл; фарфоровые и платиновые тигли; агатовая ступка; фарфоровая ступка. Сушильный шкаф; муфельная печь	В мутных сточных водах хром определяют в растворе и в осадке. Сточную воду отстаивают в течение суток. В фильтрате, отбросив первые порции, определяют содержание хрома (III) и (VI). Осадок промывают и в нем также определяют содержание хрома. Определение хрома (III). Пробу отфильтрованной сточной воды, содержащую 1,0—50,0 мкг хрома (III), разбавляют дистиллированной водой до 50 мл, прибавляют 0,1 г оксида магния и кипятят 20—25 мин. Проба должна иметь слабокислую реакцию, в случае необходимости ее нейтрализуют раствором гидроксида натрия, количество которого устанавливают в специальном опыте. Осадок гидроксида хрома, адсорбированный на оксиде магния, отфильтровывают через беззольный фильтр, промывают до отрицательной реакции на хромат-ионы с раствором дифенилкарбазида. Осадок с фильт-

…дика	Расчет
содержащей больших количеств органических веществ и хлоридов	
в которую прибавлены все реактивы, кроме дифенилкарбазида. Для построения калибровочного графика используют 0,1 н. раствор $K_2Cr_2O_7$, приготовленный из фиксанала. Определение суммарного содержания хрома (VI) и хрома (III). Пробу воды, содержащую хром в количестве 1,0—50,0 мкг, разбавляют до 50 мл и нейтрализуют раствором гидроксида натрия. Количество последнего устанавливают в специальной пробе; прибавляют 2—3 капли раствора серной кислоты, 10 мл раствора персульфата аммония и кипятят 20—25 мин. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу на 100 мл, разбавляют до метки и, отбирая три порции раствора, продолжают анализ, как при определении хрома (VI). Определение хрома (III). Содержание трехвалентного хрома устанавливают по разности между суммарным содержанием хрома (VI) и хрома (III) и содержанием хрома (VI)	Содержание хрома (VI) находят по калибровочному графику
содержащей большое количество органических веществ или хлоридов	
ром переносят в фарфоровый тигель, высушивают и сжигают при достаточном доступе воздуха. Окисляют хром (III) до хрома (VI) одним из описанных ниже методов. *Окисление содово-магнезиальной смесью.* Остаток из тигля переносят в агатовую ступку, растирают пестиком с 3—4-кратным объемом содово-магнезиальной смеси и переносят в тигель, в ступку снова насыпают содово-магнезиальную смесь, растирают и переносят в тигель; операцию повторяют до заполнения тигля наполовину. Закрыв крышкой, его прокаливают в муфельной печи в течение часа. Плав выщелачивают горячей водой и фильтруют. Фильтрат с промывными водами переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Отбирают две пробы по 20 мл, нейтрализуют их серной кислотой. Индикатор вводят только в первую пробу (2—3 капли раствора метилового оранжевого), приливают избыток (0,5 мл) раствора серной кислоты, 0,4 мл раствора дифенилкарбазида и далее следуют методике определения хрома (VI). *Окисление персульфатом аммония.* Остаток после прокаливания обрабатывают в тигле 3 мл раствора серной кислоты, переносят в колбу на 100 мл. Тигель отмывают, нагревая его до полного растворения оксида магния. Если нужно, раствор фильтруют, разбавляют фильтрат до 50 мл и далее следуют приведенной выше методике определения суммарного содержания хрома (VI) и хрома (III). Определение суммарного содержания хрома (VI) и хрома (III). Пробу воды с суммарным содержанием хрома 1,0—50,0 мкг разбавляют до 50 мл (если ее	Содержание хрома находят по калибровочному графику, построенному для хрома (VI)

Реактивы, материалы	Посуда, приборы	Мето
персульфата аммония; карбонат натрия (сода) ч. д. а.; нитрат натрия (селитра) ч. д. а. Беззольные фильтры		объем меньше), нейтрализуют, подкисляют 2—3 каплями раствора серной кислоты, прибавляют 5 мл раствора сернистой кислоты и кипятят 5—10 мин. Прибавляют 0,1 г тонкоизмельченной окиси магния и осаждают гидроксид хрома(III) (см. методику определения хрома (III). Содержание шестивалентного хрома определяют, вы-

5.2. МЕТОДЫ ГРУППОВОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

5.2.1. Групповое разделение органических веществ в концентрированных сточных водах

Приводятся методы группового разделения органических веществ для случая неизвестного состава воды; идентификация компонентов выделенных групп производится методами физико-химического анализа; УФ, ИК спектрометрией, газово-жидкостной, тонкослойной хроматографией и др.

При анализе вод с известным качественным составом проведение указанных операций выделения и разделения органических веществ нецелесообразно; основные компоненты можно определять непосредственно в сточной воде по методикам, описанным в п. 5.3.

5.2.1.1. Сточные воды с малым количеством летучих веществ

Метод разделения основан на экстракции органических веществ с предварительным насыщением воды хлоридом натрия и подкислением соляной кислотой.

В зависимости от содержания органических веществ в анализируемой воде отбирают пробу объемом 25—1000 мл (объем определяется гравиметрическим окончанием анализа каждой группы выделенных веществ, а также необходимостью разделять и определять отдельные компоненты, входящие в ту или иную группу). Экстрагирование проводят малыми порциями диэтилового эфира, объединяя эфирные вытяжки, промыв их предварительно разбавленной соляной кислотой. При большом объеме эфирного раствора часть эфира отгоняют до объема 20—50 мл. Эфирный экстракт разделяют по одному из двух вариантов, приведенных на схемах (рис. 5.3); оставшийся после экстракции водный раствор обрабатывают одинаково.

5.2.1.2. Сточные воды с большим количеством летучих веществ

Разделение начинают с дистилляции по одному из двух вариантов.

Вариант I. Сточную воду подкисляют серной кислотой до слабокислой реакции и перегоняют с паром до небольшого объема. Остаток анализируют по схеме, приведенной на рис. 5.3, *а*. Дистиллят подщелачивают

Продолжение

дика	Расчет
читая из суммарного содержания хрома (VI) и хрома (III) содержание хрома (III). Определение хрома в осадке взвешенных веществ. Фильтр с хорошо промытым осадком сжигают, осадок окисляют сплавлением с содово-магнезиальной смесью или сплавлением его в платиновом тигле с 5-кратным количеством смеси, содержащей 10 частей соды и 1 часть селитры. После выщелачивания плава водой раствор подкисляют, разбавляют в мерной колбе до определенного объема и в аликвотной части раствора определяют содержание хрома по реакции с дифенилкарбазидом или сравнивая со стандартным раствором хромата калия	

и снова проводят отгонку с паром до небольшого объема. Второй остаток анализируют по той же схеме (подкисление после прибавления хлорида натрия, экстракция эфиром). Во втором дистилляте содержатся нейтральные летучие вещества.

Вариант II. Сточную воду подщелачивают и проводят перегонку с паром; остаток анализируют по схеме, приведенной на рис. 5.3, *а*. Дистиллят подкисляют и снова производят отгонку. Второй остаток разделяют, как указано в варианте I. Во втором дистилляте содержатся нейтральные летучие вещества.

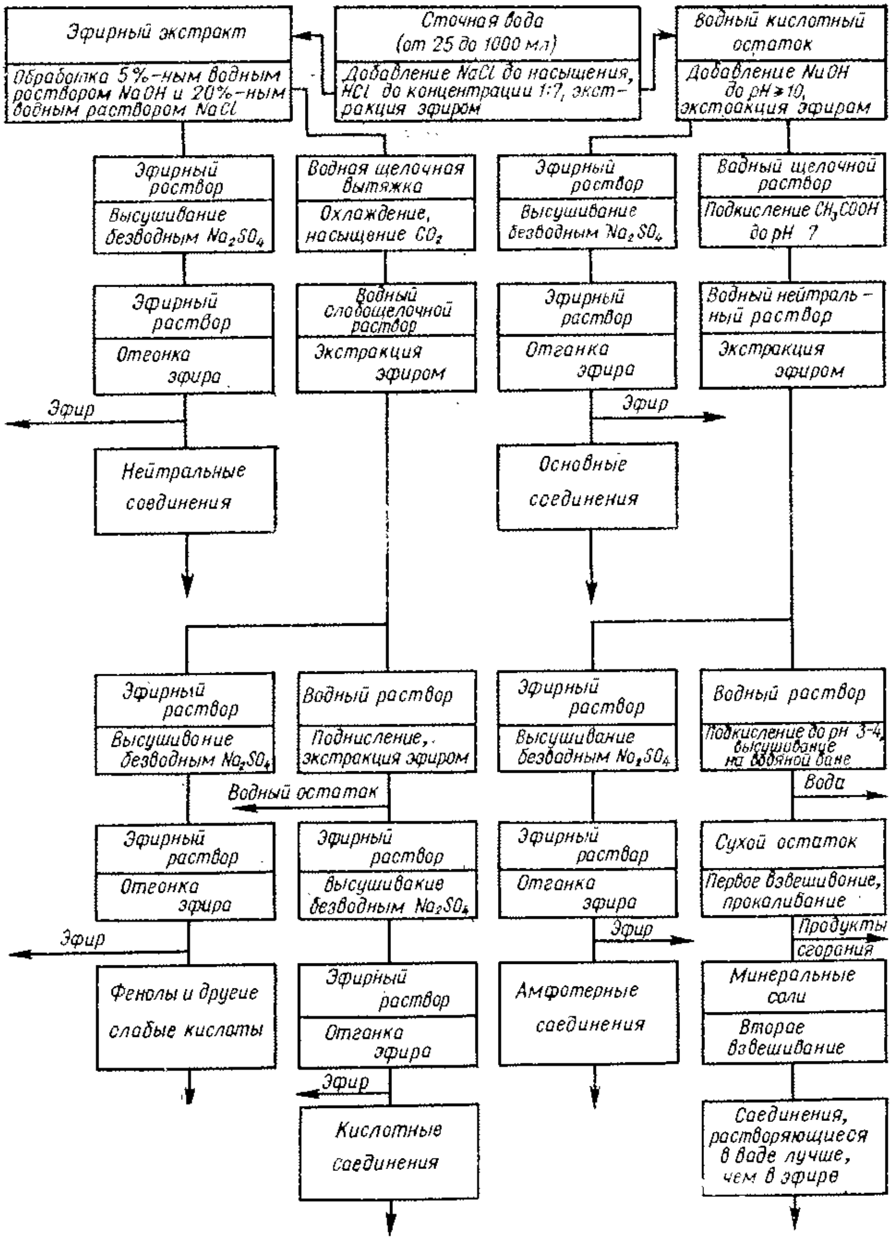
5.2.2. Групповое разделение органических веществ в природных и разбавленных (очищенных) сточных водах

5.2.2.1. Адсорбция на активном угле

Концентрирование органических веществ проводят в колонке с активным углем, предварительно промытым растворителем, используемым для экстракции. В зависимости от содержания органических веществ в анализируемой воде для адсорбции берут от 10—20 г до 1,5 кг активного угля (последнее — при анализе природных вод). Экстракцию проводят в аппарате Сокслета.

5.2.2.2. Другие методы разделения

Используют один из методов, схемы которых приведены на рис. 5.4 и 5.5.


Эфирный экстракт
Обработка 5%-ным водным раствором NaOH и 20%-ным водным раствором NaCl
Сточная вода (от 25 до 1000 мл)
Добавление NaCl до насыщения, HCl до концентрации 1:7, экстракция эфиром
Водный кислотный остаток
Добавление NaOH до pH ≥ 10, экстракция эфиром
Эфирный раствор
Высушивание безводным Na2SO4
Водная щелочная вытяжка
Охлаждение, насыщение CO2
Эфирный раствор
Высушивание безводным Na2SO4
Водный щелочной раствор
Подкисление CH3COOH до pH 7
Эфирный раствор
Отгонка эфира
Водный слабощелочной раствор
Экстракция эфиром
Эфирный раствор
Отгонка эфира
Водный нейтральный раствор
Экстракция эфиром
Эфир
Эфир
Нейтральные соединения
Основные соединения
Эфирный раствор
Высушивание безводным Na2SO4
Водный раствор
Подкисление, экстракция эфиром
Эфирный раствор
Высушивание безводным Na2SO4
Водный раствор
Подкисление до pH 3-4, высушивание на водяной бане
Водный остаток
Вода
Эфирный раствор
Отгонка эфира
Эфирный раствор
Высушивание безводным Na2SO4
Эфирный раствор
Отгонка эфира
Сухой остаток
Первое взвешивание, прокаливание
Эфир
Эфир
Продукты сгорания
Фенолы и другие слабые кислоты
Эфирный раствор
Отгонка эфира
Амфотерные соединения
Минеральные соли
Второе взвешивание
Эфир
Кислотные соединения
Соединения, растворяющиеся в воде лучше, чем в эфире

а

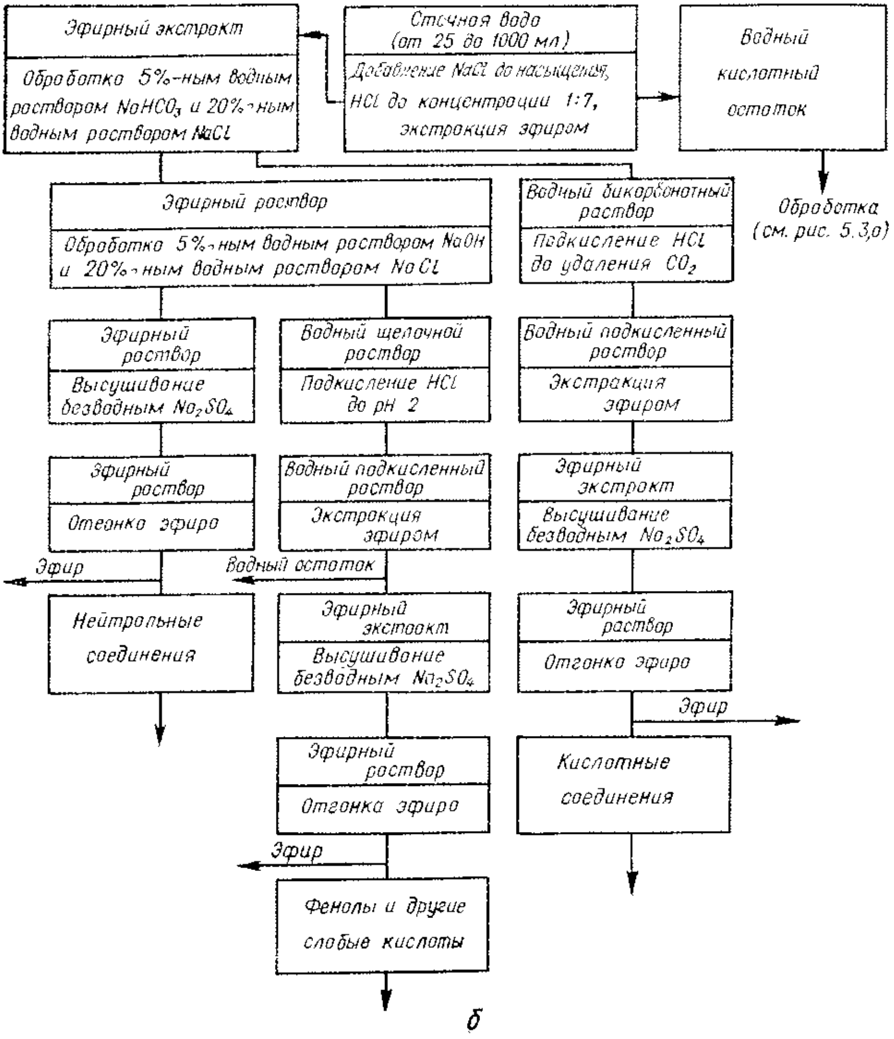


Рис. 5.3. Схемы группового разделения органических веществ методом экстракции с обработкой эфирного экстракта растворами гидроксида натрия (*а*) и гидрокарбоната натрия (*б*).

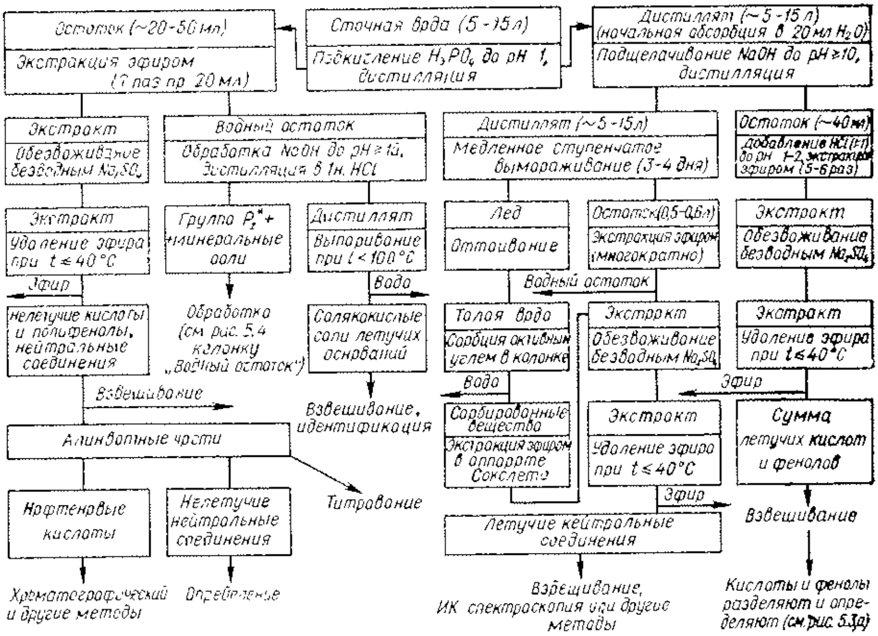


Рис. 5.4. Схема группового разделения органических веществ методом дистилляции из кислой среды.

Группу P_t^* по Ю. Ю. Лурье составляют вещества со средней молекулярной массой с двумя и бо́льшим числом полярных групп (сульфокислоты и сульфиновые кислоты могут иметь по одной полярной группе): соединения, содержащие только углерод, водород и кислород (кислоты двух- и многоосновные, оксикислоты, спирты многоосновные, углеводы простые); соединения, содержащие металлы (соли кислот и фенолов, металлсодержащие соединения); соединения, содержащие азот (соли аминов и органических кислот, аминокислоты, аммонийные соли, амиды, амины, аминоспирты, семикарбазиды, семикарбазоны, мочевины); соединения, содержащие галогены (галогенокислоты, галогеноспирты, галогеноальдегиды и др.); соединения, содержащие серу (сульфокислоты, алкилсульфокислоты, сульфиновые кислоты); соединения, содержащие азот и галогены (соли аминов и галогенокислот); соединения, содержащие азот и серу (аминодисульфоновые кислоты, гидросульфаты слабых оснований, цианосульфокислоты, нитросульфокислоты).

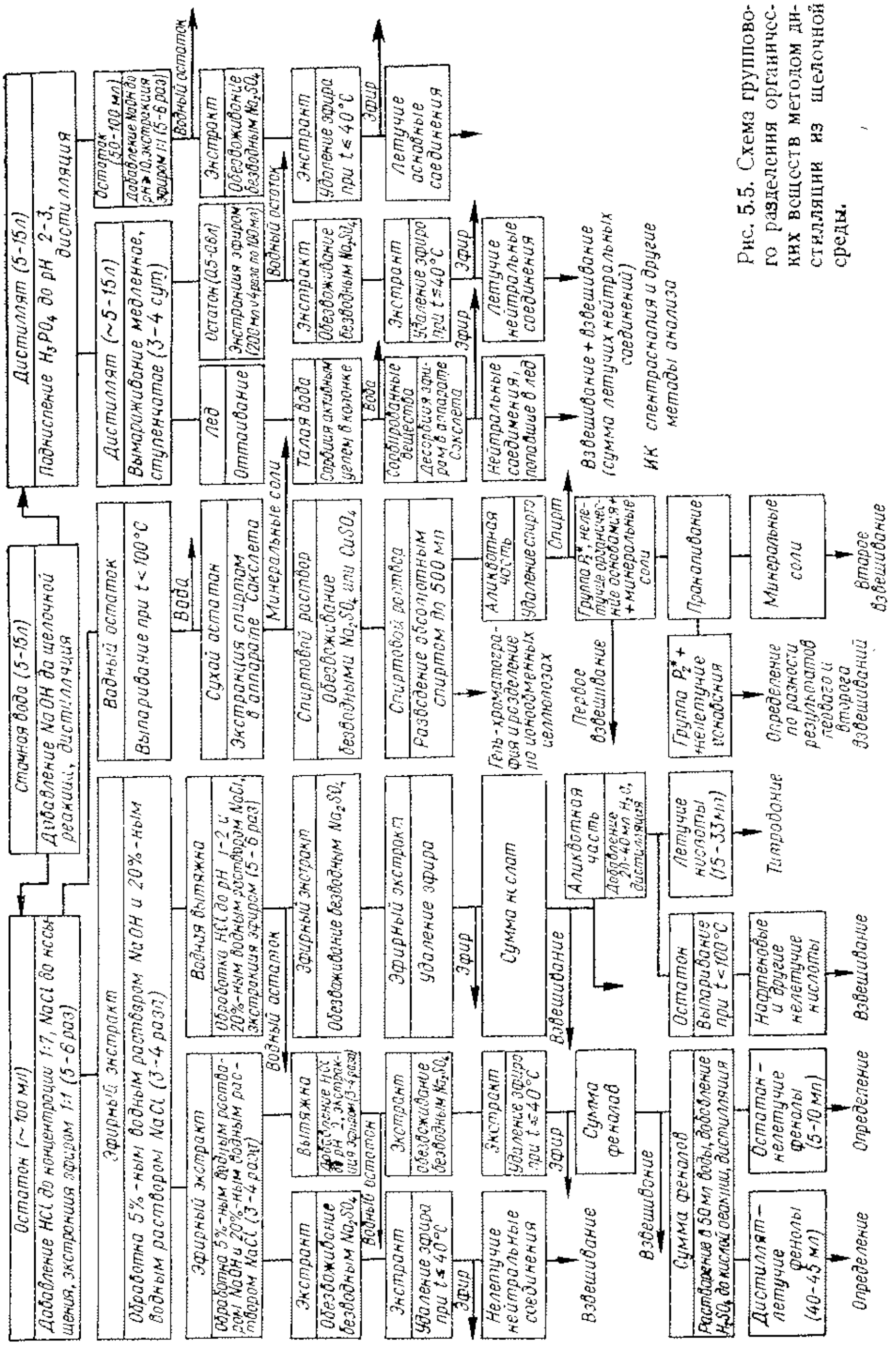


Рис. 5.5. Схема группового разделения органических веществ методом дистилляции из щелочной среды.

5.3. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

5.3.1. Определение четыреххлористого углерода

Метод основан на образовании окрашенного соединения четыреххлористого

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Пиридин свежеперегнанный обезвоженный; 0,1 н. раствор гидроксида натрия; стандартный раствор четыреххлористого углерода в пиридине (0,1 мг в 1 мл); дистиллированная вода	Склянки Дрекселя; калиброванная пробирка с притертой пробкой; пипетки на 100, 50, 15, 10 и 5 мл; бюретка на 25 мл. Фотоэлектроколориметр; зеленый светофильтр ($\lambda = 536$ нм); водяная баня

5.3.2. Определение сероуглерода

Метод основан на образовании окрашенного диэтилкарбамата меди при вза-

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Бензол свежеперегнанный; 1%-ный (по объему) спиртовой раствор диэтиламина; 0,05%-ный спиртовой раствор ацетата меди; стандартный раствор сероуглерода в свежеперегнанном бензоле (0,1 мг в 1 мл)	Делительная воронка; калиброванная пробирка с притертой пробкой; пипетки на 100, 50, 10, 5 и 2 мл. Фотоэлектроколориметр; синий светофильтр ($\lambda = 450$ нм)

углерода с пиридином в щелочной среде.

Методика	Расчет
Отмеривают 50 или 100 мл воды в склянку Дрекселя; в последующие две поглотительные склянки наливают соответственно 15 и 10 мл пиридина. Продувают воздухом в течение 25—30 мин всю систему соединенных последовательно склянок (первая — с анализируемой водой). Объединяют обе порции пиридина, отбирают аликвотную часть в калиброванную пробирку, добавляют 10 мл пиридина, приливают из бюретки 0,4 мл раствора гидроксида натрия и перемешивают. Приподнив пробку пробирки, помещают в кипящую водяную баню на 15 мин. Затем добавляют 5 мл дистиллированной воды и охлаждают водопроводной водой. О наличии в растворе четыреххлористого углерода свидетельствует его пурпурно-красный цвет. Раствор фотометрируют, сравнивая с пиридином после добавления к нему 0,4 мл раствора гидроксида натрия и нагревания на водяной бане. Для построения калибровочного графика используют стандартный раствор четыреххлористого углерода в пиридине	Содержание четыреххлористого углерода определяют по калибровочному графику

...имодействии сероуглерода с диэтиламином и ацетатом меди.

Методика	Расчет
Отбирают пробу воды, содержащую 0,3—2,5 мг сероуглерода, в делительную воронку, проводят трехкратную экстракцию бензолом (по 10 мл); экстракты объединяют (объем 30 мл). В калиброванную пробирку наливают 1—2 мл раствора диэтиламина, прибавляют 1 мл бензольного экстракта, 1 мл раствора ацетата меди и доливают до 5 мл раствор диэтиламина; закрыв пробкой, встряхивают. При наличии в пробе сероуглерода появляется желто-коричневая окраска. Полученный раствор фотометрируют. Раствор сравнения содержит все добавляемые ингредиенты. Для построения калибровочного графика используют стандартный раствор сероуглерода в бензоле, разбавляя его свежеперегнанным бензолом и обрабатывая по методике	Содержание сероуглерода определяют по калибровочному графику

5.3.3. Определение формальдегида

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Метод основан на образовании в сильнокислой среде окрашенного соединения формальдегида с хромотроповой кислотой	Концентрированная серная кислота (пл. 1,84 г/см^3); 1 н. раствор серной кислоты; 2%-ный раствор хромотроповой кислоты; 0,1 н. раствор гидроксида натрия; 0,5 н. раствор иода; 0,05 н. раствор тиосульфата натрия; 0,5%-ный раствор крахмала; дистиллированная вода; стандартные растворы формальдегида с концентрацией от 0,5 до 20 мкг в 1 мл	Колба для перегонки; холодильник; пробирки; колбы мерные на 250 и 50 мл; пипетки на 10 и 5 мл; градуированная пипетка на 1 мл. Фотоэлектроколориметр; желто-зеленый светофильтр (λ = 570 нм); водяная баня
Метод основан на конденсационном взаимодействии формальдегида с продуктами окисления фенилгидразина с образованием окрашенного соединения	Изопропиловый спирт; 7,5%-ный раствор гидрохлорида фенилгидразина; 10%-ный раствор гидроксида натрия; 5%-ный раствор $K_3[Fe(CN)_6]$; вода дистиллированная; стандартные растворы с содержанием от 0,5 до 10 мкг формальдегида в 0,5 мл	Колба для перегонки; холодильник; мерная колба на 250 мл; пробирки с плоским дном и притертой пробкой; пипетки на 20 и 5 мл; градуированные пипетки на 1 мл. Фотоэлектроколориметр; желто-зеленый светофильтр (λ = 570 нм); секундомер

Методика	Расчет
Отбирают пробу воды, содержащую 0,125—5 мг формальдегида, в перегонную колбу, разбавляют дистиллированной водой до 200 мл, приливают 10 мл концентрированной серной кислоты и отгоняют 130—135 мл жидкости; охладив колбу, доливают 100 мл воды и отгоняют еще 100 мл жидкости. Отгоны соединяют в мерной колбе на 250 мл и доводят объем до метки дистиллированной водой. Отбирают в пробирку 1 мл отгона, прибавляют 0,5 мл раствора хромотроповой кислоты, 5 мл концентрированной серной кислоты и помещают пробирку на 30 мин в кипящую водяную баню; аналогично готовят раствор сравнения, используя 1 мл дистиллированной воды и те же реактивы. Растворы охлаждают, переносят в мерные колбы на 50 мл, доводят объем до метки дистиллированной водой и фотометрируют при толщине слоя 5 см. При наличии в воде формальдегида образуется окрашенное в пурпурный цвет соединение с молярным коэффициентом светопоглощения $12\cdot10^3$. При концентрациях формальдегида от 0,06 до 1,2 мг/л в пробирку отмеривают 6 мл отгона, добавляют те же количества реактивов и после нагревания на водяной бане разбавляют в мерной колбе на 20 мл. Для построения калибровочного графика приготовляют раствор формальдегида (~2 мг в 1 л), титр которого проверяют иодометрическим методом: к 5 мл раствора приливают 50 мл раствора иода и 15 мл раствора гидроксида натрия, через 15 мин подкисляют 20 мл раствора серной кислоты и еще через 15 мин выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце раствор крахмала	Содержание формальдегида определяют по калибровочному графику
Отбирают пробу воды, содержащую от 0,25 до 5 мг формальдегида, в колбу для перегонки и проводят отгонку по описанной выше методике. Отмеривают в пробирку 0,5 мл отгона, добавляют 0,5 мл изопропилового спирта, 0,5 мл раствора гидрохлорида фенилгидразина, взбалтывают и оставляют на 10 мин. Приливают 0,3 мл раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ и через 5 мин добавляют 2 мл гидроксида натрия. Через 4 мин смесь разбавляют дистиллированной водой до 20 мл и переливают ее в кювету с толщиной слоя 3 см. По истечении 10 мин с момента разбавления раствор фотометрируют относительно раствора с теми же реактивами и дистиллированной водой. При наличии формальдегида раствор окрашивается в оранжево-красный цвет; молярный коэффициент поглощения $21\cdot10^3$. Построение калибровочного графика описано выше. Обязательно строгое соблюдение порядка добавления реактивов и продолжительности выдержки	То же

5.3.4. Определение метилового спирта (метанола)

Метод основан на окислении метанола до формальдегида с последующим

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Серная кислота (пл. 1,84 г/см³); раствор серной кислоты (1 : 3); 2%-ный раствор перманганата калия; насыщенный раствор сульфита натрия; 10%-ный раствор хромотроповой кислоты; 30%-ный раствор гидроксида натрия; 10%-ный раствор нитрата серебра; стандартные водные растворы метанола с концентрацией 0,25—10 мг/л; дистиллированная вода	Колба для перегонки; холодильник, пробирки с притертой пробкой; пипетки на 10 и 1 мл; градуированные пипетки на 5 и 1 мл; мерная колба на 250 мл. Фотоэлектроколориметр; желто-зеленый светофильтр (λ = 570 нм); кюветы с толщиной слоя 3 см; водяная баня

5.3.5. Определение фурфурола и его производных

5.3.5.1. Определение фурфурола

Метод основан на образовании окрашенного соединения фурфурола с ани-

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Свежеперегнанный анилин; ледяная уксусная кислота; 5%-ный раствор щавелевой кислоты; 10%-ный раствор гидроортофосфата натрия; 20%-ный раствор хлорида натрия; 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина; 1 н. раствор гидроксида натрия; вода	Прибор для перегонки с паром; мерная колба на 500 мл; калиброванные пробирки с притертыми пробками; пипетки на 10, 5, 2 и 1 мл; градуированная пипетка на 5 мл. Фотоэлектроколориметр; зеленый све-

колориметрическим его определением с хромотроповой кислотой.

Методика	Расчет
В отсутствие фенолов и формальдегида отбирают пробу, содержащую 0,06—1 мг метанола, в перегонную колбу, разбавляют до 200 мл дистиллированной водой, добавляют 10 мл концентрированной серной кислоты и отгоняют примерно $^2/_3$ объема; охладив колбу, вновь доливают 100 мл воды и отгоняют 100 мл жидкости. Соединяют отгоны в мерной колбе на 250 мл и водой доводят объем до метки. Отбирают 2,5 мл отгона в пробирку с притертой пробкой, прибавляют 1 мл разбавленной серной кислоты, 0,5 мл раствора перманганата калия, встряхивают и оставляют на 10 мин. В другую пробирку отмеривают 2,5 мл дистиллированной воды и те же реактивы; затем по каплям приливают раствор сульфита натрия до обесцвечивания смеси. Такое же количество сульфита натрия добавляют в первую пробирку. К полученным растворам приливают по 0,5 мл раствора хромотроповой кислоты и по 5 мл концентрированной серной кислоты. Обе пробирки помещают в кипящую водяную баню на 30 мин и после охлаждения водопроводной водой содержимое их переливают в кюветы фотоколориметра и фотометрируют. В присутствии фенолов предварительную отгонку производят из сильнощелочного раствора (на 200 мл воды добавляют 20 мл раствора гидроксида натрия). В присутствии формальдегида и фенолов к отобранной пробе (200 мл) воды добавляют 10 мл раствора нитрата серебра и 20 мл раствора гидроксида натрия; кипятят 20—30 мин с обратным холодильником и затем производят отгонку. Для построения калибровочного графика используют стандартные растворы метанола	Содержание метилового спирта определяют по калибровочному графику

лином в присутствии концентрированной уксусной кислоты.

Методика	Расчет
Отбирают пробу воды, содержащую от 0,1 до 1,5 мг фурфурола, в колбу прибора, проводят перегонку с паром до получения 400—450 мл отгона, переливают его в мерную колбу на 500 мл и доводят объем до метки дистиллированной водой. В пробирку отмеривают 1 мл анилина, 10 мл уксусной кислоты и 2 мл раствора хлорида натрия, перемешивают, добавляют 1 мл щавелевой кислоты, 1 мл раствора фосфата натрия и по-	Содержание фурфурола определяют по калибровочному графику

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
дистиллированная; стандартный раствор с содержанием 3 мкг фурфурола в 7 мл (0,3 г свежеперегнанного фурфурола растворяют в 1 л дистиллированной воды, отбирают 1 мл этого раствора и разбавляют дистиллированной водой до 100 мл)	тофильтр (λ = 518 нм); водяной термостат

5.3.5.2. Определение суммарного содержания фурфурола и его производных

Метод основан на образовании окрашенного соединения фурфурола и его

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
1%-ный раствор гидрохлорида бензидина в разбавленной (2 : 98) соляной кислоте; разбавленная (1 : 2) соляная кислота; вода дистиллированная; стандартный раствор метилфурфурола или оксиметилфурфурола (1 г/л); стандартный раствор фурфурола (1 г/л)	Прибор для перегонки с паром; колбы мерные на 500 и 100 мл; пипетки на 50, 10 и 5 мл. Фотоэлектроколориметр; фиолетовый светофильтр (λ = 413 нм); кюветы с толщиной слоя 3 см

Продолжение

Методика	Расчет
мещают ее на некоторое время в термостат с температурой 20° С. Отбирают 5 мл отгона, нейтрализуют его (если он кислый) раствором гидроксида натрия (необходимое его количество определяют в отдельной пробе с фенолфталеином). Отобранную пробу отгона вливают в пробирку с реактивами, перемешивают и оставляют в термостате на 1 ч и затемняют. При наличии в воде фурфурола содержимое пробирки окрашивается в красный цвет. Фотометрируют раствор при толщине кюветы 2 см. Раствор сравнения содержит 5 мл дистиллированной воды и все добавляемые реактивы. Для построения калибровочного графика отбирают пробы по 0,3; 0,6; 1; 2; 3; 4 и 5 мл стандартного раствора, разбавляют водой до 5 мл, добавляют реактивы и фотометрируют (см. методику)	

производных с бензидином в сильнокислой среде.

Методика	Расчет
Отмеривают пробу воды, содержащую от 5 до 200 мг фурфурола и его производных, в колбу прибора, проводят перегонку с паром до получения 400—450 мл отгона, переводят его в мерную колбу на 500 мл и доводят объем дистиллированной водой до метки. Отмеривают 50 мл отгона в мерную колбу на 100 мл, добавляют 5 мл разбавленного (1 : 2) раствора соляной кислоты и 10 мл раствора гидрохлорида бензидина, доводят объем дистиллированной водой до метки и перемешивают. При наличии в отгоне фурфурола и его производных раствор окрашивается в желтый цвет. Через 5—10 мин его фотометрируют; раствор сравнения содержит указанные реактивы и 50 мл дистиллированной воды. Для построения калибровочных графиков отмеривают 0,5; 1; 2; 3; 5; ...; 20 мл стандартного раствора фурфурола (график I) или его производного (график II), разбавляют дистиллированной водой до 50 мл и проводят обработку реактивами с последующим фотометрированием по описанной методике	Определив содержание фурфурола (см. п. 5.3.5.1), на калибровочном графике I находят оптическую плотность раствора, соответствующую этому содержанию с учетом объема 50 мл. Вычитая найденное значение из суммарной оптической плотности, получают величину оптической плотности раствора производных фурфурола и по калибровочному графику II определяют их концентрацию

5.3.6. Определение ацетона

Метод основан на образовании в щелочной среде окрашенного соединения —

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Концентрированная серная кислота (пл. 1,84 г/см³); разбавленная (2 : 5) серная кислота; 10%-ный раствор гидроксида натрия; свежеприготовленный раствор фурфурола (5 г в 100 мл 96%-ного этилового спирта); стандартные водные растворы с содержанием ацетона 1—20 мг/л; вода дистиллированная	Колба для перегонки; холодильник; приемная колба; конические колбы, мерная колба на 250 мл; пипетки на 15 и 10 мл; градуированные пипетки на 5 и 1 мл. Фотоэлектроколориметр; зеленый светофильтр (λ = 520—540 нм)

5.3.7. Определение летучих жирных кислот

Метод основан на алкалиметрическом определении отогнанных летучих жир-

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
0,1 н и 10%-ный растворы гидроксида натрия; 10%-ный раствор фосфорной кислоты; 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина; вода дистиллированная; бензол; бутанол	Колба для перегонки; холодильник; приемная колба, пипетки на 50 и 10 мл, бюретка на 25 мл без крапика; склянка Дрекселя. Хроматографическая колонка, заполненная силикагелем

дифурфурилиденацетона — при взаимодействии ацетона с фурфуролом.

Методика	Расчет
Отмеривают пробу воды, содержащую от 0,25 до 5 мг ацетона, для перегонки, доливают дистиллированную воду до объема 200 мл, добавляют 10 мл концентрированной серной кислоты и отгоняют $^2/_3$ объема жидкости, погрузив конец холодильника в предварительно налитую в приемную колбу дистиллированную воду; охладив перегонную колбу, добавляют 100 мл дистиллированной воды и повторяют перегонку. Отгоны переносят в мерную колбу на 250 мл и доливают дистиллированную воду до метки. Отмеривают 2,5 мл отгона в коническую колбу, добавляют 0,2 мл раствора фурфурола и 0,5 мл раствора гидроксида натрия, а через 30 мин — 15 мл разбавленной серной кислоты и перемешивают. При наличии в пробе ацетона раствор окрашивается в фиолетово-красный цвет (молярный коэффициент светопоглощения 14 · 10^3). Раствор фотометрируют. Для приготовления раствора сравнения отмеривают вместо отгона 2,5 мл дистиллированной воды. Для построения калибровочного графика используют стандартные растворы: отбирают пробы по 2,5 мл и проводят их обработку по описанной методике	Содержание ацетона в пробе определяют по калибровочному графику

ных кислот.

Методика	Расчет
Отмеривают пробу воды, содержащую не более 20 мг · экв жирных кислот, в колбу для перегонки, разбавляют ее до 200 мл дистиллированной водой, нейтрализуют 10%-ным раствором гидроксида натрия (по фенолфталеину) и добавляют небольшой его избыток. Проводят перегонку до момента, когда в колбе останется 50—60 мл жидкости (отгон можно использовать для определения содержания аммиака по п. 4.3.8). Остаток в колбе разбавляют дистиллированной водой до первоначального объема, подкисляют фосфорной кислотой (10 мл) и проводят повторную перегонку, предварительно погрузив конец холодильника (алонж) в дистиллированную воду, налитую в приемную колбу. Перегонку прекращают при остатке 15—20 мл, дают остыть перегонной колбе и, долив 50 мл дистиллированной воды, опять повторяют перегонку до такого же малого остатка. Отгон продувают воздухом в течение 10—15 мин для удаления CO_2, H_2S, SO_2 и других газов. Затем, добавив к нему несколько капель раствора фенолфталеина, титруют 0,1 н. раствором гидроксида натрия до появления слабо-розовой окраски. Раздельное определение летучих жирных кислот производят методом распределительной хроматографии на увлажненном силикагеле; элюирование производят чистым бензолом и бензолом, содержащим бутанол в возрастающих концентрациях	$X = \frac{aK}{V} \times$ $\times 0,1 \cdot 100$, где X — содержание летучих жирных кислот, мг · экв/л; a — объем раствора NaOH, израсходованного на титрование, мл; K — коэффициент перевода раствора NaOH в точно 0,1 н.; V — объем пробы, мл

5.3.8. Определение жиров и мыл

Метод основан на экстракции эфиром жиров и жирных кислот, образующих-

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Раствор гидроксида бария; диэтиловый эфир; 0,1 н. раствор соляной кислоты; бумажные патроны к аппарату Сокслета	Аппарат Сокслета; фарфоровая чашка; мерная колба на 500 мл. Водяная баня; сушильный шкаф; весы технохимические и аналитические

5.3.9. Определение алифатических аминов

Метод основан на образовании алифатическими аминами с эозином солей,

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Препарат «Новость» (приблизительно 0,2%-ный), титрованный по навеске аминов, выделенных из АПН, применяемого на производстве; раствор эозина (10 мг эозина растворяют в 100 мл ацетона, отмеривают 10 мл этого раствора и добавляют к 90 мл четыреххлористого углерода; для уничтожения красноватой окраски прибавляют 0,5 г лимонной кислоты, взбалтывают 1 мин и фильтруют); буферный раствор с рН 3,5 (10 мл 5%-ного раствора лимонной кислоты и 46,5 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия); 0,1 н. раствор соляной кислоты; 0,5%-ный раствор метилового оранжевого; дистиллированная вода	Микробюретка на 2 мл; калиброванная пробирка с притертой пробкой; пипетка на 5 мл; градуированные пипетки на 1 мл

ся при разложении мыл, и последующем их гравиметрическом определении.

Методика	Расчет
500 мл анализируемой воды выпаривают в фарфоровой чашке. Стеклянной палочкой с резиновым наконечником счищают со стенок чашки сухой остаток на дно, смачивают его 1—2 мл раствора гидроксида бария и высушивают при 105° С. Сухой остаток переносят в бумажный патрон, помещают его в аппарат Сокслета и экстрагируют эфиром, взвесив предварительно колбу аппарата. После окончания экстракции эфир отгоняют, колбу высушивают при 105° С и взвешивают, определяя жиры. Бумажный патрон помещают в фарфоровую чашку, обливают 5 мл раствора соляной кислоты, выпаривают на водяной бане досуха, подсушивают при 105° С, снова вставляют в аппарат Сокслета и экстрагируют эфиром, заменив колбу новой, также предварительно взвешенной. После окончания экстракции эфир отгоняют, колбу высушивают при 105° С и взвешивают, определяя мыла в виде жирных кислот	$X_1=\frac{(m_2-m_1)1000}{500}$; $X_2=\frac{(m_4-m_3)1000}{500}$, где X_1 — содержание жиров, г/л; X_2 — содержание жирных кислот, г/л; m_1 и m_2 — масса колбы соответственно до и после экстракции жиров, г; m_3 и m_4 — масса колбы соответственно до и после экстракции жирных кислот, г

растворимых в органических растворителях и окрашивающих раствор.

Методика	Расчет
Отмеривают 5 мл воды в калиброванную пробирку (щелочную воду нейтрализуют 0,1 н. раствором кислоты, количество которой определяют предварительно по метиловому оранжевому), добавляют 1 мл раствора эозина и 0,1 мл буферного раствора и, закрыв пробкой, встряхивают содержимое пробирки в течение 30 с; дают отстояться. При наличии в воде алифатических аминов нижний слой (органический растворитель) окрашивается в розовый цвет (молярный коэффициент светопоглощения $4{,}6 \cdot 10^3$). Содержимое пробирки титруют раствором препарата «Новость», приливаемым из микробюретки, до обесцвечивания нижнего слоя. При каждом добавлении раствора препарата «Новость» пробирку сильно встряхивают. Целесообразно проводить параллельное титрование раствора-свидетеля, в котором используется 5 мл дистиллированной воды и все указанные реактивы	$X=\frac{aT\cdot 1000}{V}$, где X — содержание аминов, мг/л; a — объем раствора препарата «Новость», мл; T—титр этого раствора по аминам, мг/мл; V — объем пробы, мл

5.3.10. Определение летучих (с паром) аминов

Метод основан на реакции аминов с сульфофталеинами (бромкрезолпурпур-

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
0,1%-ный спиртовой раствор бромкрезолового пурпурного; гидроксид натрия; хлороформ; 1 н. соляная кислота; цитратный буфер с pH 3,5 (отвешивают 10,5070 г лимонной кислоты, переводят в мерную колбу на 500 мл, добавляют 100 мл 1 н. раствора гидроксида натрия и доводят объем до метки дистиллированной водой; отмеривают 234 мл полученного раствора в мерную колбу на 500 мл, доводят объем до метки 0,1 н. раствором соляной кислоты и перемешивают); основной раствор гидрохлорида диэтиламина (отвешивают 15,59 г диэтиламина солянокислого или 10,44 г диэтиламина (основания), переводят в мерную колбу на 1 л и разводят водой до метки (если взят диэтиламин, предварительно добавляют 12 мл концентрированной соляной кислоты)); рабочий раствор гидрохлорида диэтиламина, содержащий 10 мг/л аминного азота (5 мл основного раствора разбавляют до 1 л); 0,1 н. раствор серной кислоты	Колба для перегонки, холодильник, приемная колба; фарфоровая чашка; делительная воронка вместимостью 50 мл; калиброванная пробирка с притертой пробкой; центрифужные пробирки с притертыми пробками, пипетки градуированные на 5 и 1 мл. Центрифуга; фотоэлектроколориметр; фиолетовый светофильтр ($\lambda = 400-450$ нм); водяная баня

5.3.11. Определение ароматических углеводородов

Метод основан на образовании окрашенного соединения при взаимодействии

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Смесь формалина с серной кислотой (1 мл 37%-ного раствора формальдегида и 100 мл концентрированной серной кислоты); четыреххлористый углерод; 60%-ный раствор гидроксида калия; стандартный спиртовой раствор определяемого ароматического углеводорода (бензола, толуола, стирола и др.), содержащий 0,1 мг свежеперегнанного углеводорода в 1 мл; дистиллированная вода	Делительные воронки на 500 и 100 мл; воронка со стеклянной пластинкой № 3; колба Бунзена; водоструйный насос; пипетка на 5 мл; колба для перегонки с холодильником и приемником. Фотоэлектроколориметр; фиолетовый светофильтр ($\lambda = 413$ нм)

ным, феноловым красным и др.) с образованием окрашенных продуктов, экстрагируемых хлороформом.

Методика	Расчет
В колбу для перегонки вместимостью 500 мл помещают 75 г гидроксида натрия, через воронку вливают отмеренную пробу анализируемой воды, содержащую 4—40 мг аминного азота, и дистиллированную воду до заполнения колбы наполовину; в приемную колбу наливают 15 мл 1 н. соляной кислоты и погружают в нее конец холодильника (алонж). Отогнав примерно 150 мл жидкости, переливают ее в фарфоровую чашку, добавляют 0,5 мл 0,1 н. серной кислоты и выпаривают на водяной бане, не пересушивая остаток. Приливают в чашку 4 мл буферного раствора и после растворения остатка отбирают 2 мл раствора в центрифужную пробирку, добавляют 0,5 мл раствора бромкрезолового пурпурного и 4 мл хлороформа; взбалтывают 2 мин, центрифугируют 10—15 мин, переводят в небольшую делительную воронку для отделения слоя хлороформа. При наличии в воде аминов слой хлороформа приобретает желтую окраску, сохраняющуюся 30—40 мин. Не позже чем через 20 мин отбирают в калиброванную пробирку с притертой пробкой 3,5 мл хлороформного раствора, добавляют 0,5 мл хлороформа, взбалтывают и переносят в закрывающуюся крышкой кювету с толщиной слоя 1 см. Раствором сравнения при фотометрировании служит хлороформ. Для построения калибровочного графика отмеривают микробюреткой 0,2; 0,4; ...; 2,0 мл рабочего стандартного раствора, что соответствует 2, 4, ..., 20 мкг аминного азота. Эти пробы разбавляют в центрифужных пробирках до 2 мл, добавляют к ним раствор бромкрезолового пурпурного, хлороформ, как указано в методике. При определении аминного азота в анализируемой воде по полученному графику необходимо учитывать, что для фотометрирования берется $^{1}/_{2}$ объема пробы	Содержание аминного азота определяют по калибровочному графику

ароматических углеводородов со смесью формальдегида с серной кислотой.

Методика	Расчет
Отмеривают пробу анализируемой воды, содержащую от 0,25 до 0,8 мг углеводородов, в большую делительную воронку, добавляют в нее четыреххлористый углерод (по 25 мл на каждые 100 мл воды), хорошо встряхивают и дают смеси расслоиться. В небольшую делительную воронку отмеривают 5 мл смеси формалина с серной кислотой и осторожно сливают в нее нижний слой из первой воронки. Встряхивают содержимое 1 мин, дают отстояться в течение 5 мин и сливают окрашенный в коричневый цвет слой серной кислоты через воронку со стеклянной пластинкой, укрепленную в колбе Бунзена (под вакуумом). Одновременно готовят раствор сравнения, проводя опы-	Содержание углеводородов определяют по калибровочному графику

Реактивы, материалы	Посуда, приборы

5.3.12. Определение бензола нитрованием

Метод основан на получении *м*-динитробензола, который в щелочной среде

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Разбавленная (1 : 19) серная кислота; смесь для нитрования (10 г нитрата аммония растворяют в 88 мл концентрированной серной кислоты и добавляют после охлаждения 12 мл ледяной уксусной кислоты); метилэтилкетон, очищенный перегонкой; 20%-ный раствор сульфата натрия; 40%-ный раствор гидроксида натрия; стандартный раствор бензола (отмеривают 5 мл ледяной уксусной кислоты в мерную колбочку на 10 мл, добавляют 0,5 мл (~0,430 г) дважды перегнанного бензола, доливают ледяную уксусную кислоту до метки. Отбирают 1 мл этого раствора в мерную колбу на 50 мл и разбавляют до метки ледяной уксусной кислотой. Отмеривают 0,2 мл полученного раствора в мерную колбу на 50 мл, куда предварительно вливают 2 мл смеси для нитрования; оставляют на 30 мин, затем осторожно разбавляют дистиллированной водой и, непрерывно охлаждая, нейтрализуют 40%-ным раствором гидроксида натрия, после чего доводят объем до метки дистиллированной водой; 1 мл такого раствора содержит ~ 0,0035 мг бензола); вода дистиллированная. Бумажные фильтры	Колба на 500 мл, оборудованная для просасывания воздуха через воду; микропромывалка; водоструйный насос; мерные колбы на 50 и 10 мл; делительная воронка на 100 мл; воронка химическая; градуированные пипетки на 10, 5, 1 мл. Фотоэлектроколориметр; зеленый светофильтр ($\lambda = 520-540$ нм)

Продолжение

Методика	Расчет
санные операции с таким же объемом дистиллированной воды. Фотометрирование проводят в кювете с толщиной слоя 1 см. Для построения калибровочного графика отбирают порции стандартного раствора от 0,25 до 8 мл, разбавляют каждую из них до 100 мл дистиллированной водой и обрабатывают по описанной методике. При наличии в сточной воде летучих фенолов производят отгонку ароматических углеводородов, добавляя в перегонную колбу по 5 мл 60%-ного раствора гидроксида калия на каждые 10 мл воды	

образует с метилэтилкетоном окрашенное соединение.

Методика	Расчет
В колбу, приспособленную для продувки воздухом, отмеривают пробу анализируемой воды, содержащую 0,005—0,5 мг бензола и, если в ней присутствует аммиак, подкисляют разбавленной серной кислотой до pH 6. Присоединяют к колбе микропромывалку с нитрующей смесью (5 мл) и просасывают воздух с помощью водоструйного насоса в течение 1 ч со скоростью 350—400 мл/мин. Нитрующую смесь количественно переносят в меркую колбу на 50 мл и разбавляют дистиллированной водой примерно до 30 мл. Затем, непрерывно охлаждая, нейтрализуют содержимое колбы раствором гидроксида натрия и доливают дистиллированную воду до метки. Отмеривают в делительную воронку аликвотную часть полученного раствора, содержащую не более 0,02 мг бензола, добавляют раствор сульфата натрия до 25 мл и 8 мл метилэтилкетона; смесь интенсивно встряхивают 10 мин, после разделения слоев сливают водный слой, снова добавляют 1 мл раствора гидроксида натрия и встряхивают в течение 5 мин. Водный слой сливают, а окрашенный в красно-фиолетовый цвет раствор фильтруют через небольшой бумажный фильтр в мерную колбочку на 10 мл, промывают фильтр метилэтилкетоном и этим же растворителем доводят объем раствора до метки. Через 5 мин после взбалтывания со щелочью раствор фотометрируют по сравнению с метилэтилкетоном. Для построения калибровочного графика в мерные колбы на 50 мл отмеривают порции стандартного раствора, содержащие от 0,005 до 0,5 мг бензола, доводят объем до метки дистиллированной водой и обрабатывают по описанной методике	Содержание бензола определяют по калибровочному графику, вводя поправку на холостой опыт с дистиллированной водой

5.4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ

5.4.1. Определение анионоактивных СПАВ [сульфанола, некаля,

Метод основан на образовании анионоактивными СПАВ растворимых в хло-

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Стандартный раствор СПАВ, в 1 мл которого содержится 0,01 мг вещества (0,100 г определяемого в воде СПАВ растворяют в дистиллированной воде и разбавляют до 1 л; отбирают 10 мл полученного раствора и разбавляют до 100 мл); фосфатный буферный раствор (10 г безводного гидроортофосфата натрия растворяют в дистиллированной воде, добавлением раствора гидроксида натрия доводят pH до 10, разбавляют до 1 л); нейтральный раствор метиленовой синей (0,35 г метиленовой синей растворяют в 1 л дистиллированной воды); кислый раствор метиленовой синей (0,35 г реактива растворяют в 500 мл воды, добавляют 6,5 мл концентрированной серной кислоты и доводят объем до 1 л); хлороформ ч. д. а.; дистиллированная вода	Делительные воронки на 200 и 250 мл; воронка химическая; пипетки на 2,5, 10 мл; мерные колбы на 50, 100 мл и 1 л. Фотоэлектроколориметр; красный светофильтр (λ = = 650 нм); кюветы с толщиной слоя 3 см

5.4.2. Определение катионоактивных СПАВ

Метод основан на образовании катионоактивными СПАВ с бромфениловым
Чувствительность метода 0,05 мг/л.

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Стандартный раствор определяемого в воде СПАВ (1,00 г СПАВ растворяют при нагревании в дистиллированной воде и после охлаждения до комнатной температуры разводят водой до 1 л. Для получения раствора с [illegible] 2,5 мг/л дважды производят разбавление, отбирая порции по 50 мл и доводя их объем до 1 л); цитратный буферный раствор (21,00 г $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ растворяют в 200 мл 1 н. раствора гидроксида натрия и разбавляют	Делительная воронка; мерные колбы на 100, 200 мл и 1 л; пипетки на 2,5, 10,50 и 100 мл; колбы на 100 мл. Фотоэлектроколориметр, фиолето-

ВЕЩЕСТВ (СПАВ, СИНТЕТИЧЕСКИХ МОЮЩИХ ВЕЩЕСТВ, ДЕТЕРГЕНТОВ)

препарата «Новость» и др.)

роформе окрашенных ассоцнатов с метиленовой сней.

Методика	Расчет
Отмерпвают в делительную воронку пробу аналнзируемой сточной воды, содержащую от 20 до 300 мкг СПАВ, добавляют днстиллированную воду до объема 100 мл, прилнвают 10 мл фосфатного буферного раствора, 5 мл нейтрального раствора метиленовой синей, 15 мл хлороформа, 1 мин осторожно взбалтывают и 1 мин отстаивают для разделения жидкостей. Хлороформный слой слнвают в другую делительную воронку, в которую налито 110 мл дистиллированной воды н 5 мл кислого раствора метиленовой синей; взбалтывают, дают отстояться и слнвают слой хлороформа в мерную колбу на 50 мл через небольшую воронку с вложенным в нее тампоном ваты, смоченным хлороформом. Экстрагирование проводят три раза, дважды наливая в первую делнтельную воронку по 10 мл хлороформа и один раз — 5 мл н повторяя опнсанные операции. Собранные в мерной колбе экстракты (около 40 мл) разбавляют хлороформом, доводя объем до метки. Прн наличии в анализируемой воде анионоактивных СПАВ хлороформный экстракт окрашен в синий цвет. Экстракт фотометрируют по сравнению с экстрактом, полученным прн аналогичной обработке 100 мл дистиллированной воды; молярный коэффициент светопоглощения $22 \cdot 10^3$. Для построения калибровочного графика отбирают 2, 5, 10, ..., 30 мл стандартного раствора, разбавляют дистиллированной водой до 100 мл и проводят их обработку по методике. Мешают определению сульфиды; их окисляют пероксидом водорода. При содержании в пробе сточной воды СПАВ меньше 20 мкг соответствующий ее объем упаривают до 100 мл	Содержание анионоактивных СПАВ находят по калибровочному графику

синим растворимых в хлороформе окрашенных ассоцнатов.

Методика	Расчет
Отмеривают в делительную воронку предварительно упаренную или разбавленную до объема 100 мл пробу анализируемой сточной воды, содержащую от 50 до 300 мкг СПАВ, приливают 10 мл цитратного буферного раствора, 5 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты, 2 мл раствора бромфенолового синего н 50 мл хлороформа; осторожно взбалтывают в течение 3 мин и полученный хлороформный экстракт сливают в колбу на 100 мл через воронку с бумажным фильтром, смоченным хлорофор-	Содержание катионоактивных СПАВ находят по калибровочному графику

Реактивы, материалы	Посуда, приборы
дистиллированной водой до 1 л; 309 мл полученного раствора разбавляют 0,1 н. соляной кислотой до 1 л); раствор бромфенолового синего (0,150 г реактива растворяют в 200 мл 0,01 н. раствора гидроксида натрия и приливают 42 мл 0,1 н. соляной кислоты); хлороформ ч. д. а.; 0,1 н. раствор соляной кислоты; дистиллированная вода. Фильтровальная бумага	вый светофильтр (λ = 416 нм)

5.4.3. Определение неионогенных препаратов (ОП-7, ОП-10 и др.)

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Колориметрический метод основан на образовании неионогенными СПАВ продуктов присоединения ионов роданокобальтата, растворимых в хлороформе и окрашенных в синий цвет	Стандартный раствор, содержащий 1 мг/мл СПАВ (1 г реактива растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л); раствор роданокобальтата аммония (15 г $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и 100 г роданида аммония растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 500 мл); хлороформ ч. д. а.; этиловый спирт (этанол); дистиллированная вода	Делительная воронка на 50 мл; фарфоровая чашка; химическая воронка; калиброванная пробирка на 10 мл с притертой пробкой; пипетки на 20 и 5 мл; градуированные пипетки на 1 и 5 мл; мерная колба на 1 л. Водяная баня; водяной термостат; фотоэлектроколориметр; кюветы с толщиной слоя 3 см; красный светофильтр (λ = = 610 нм)

Продолжение

Методика	Расчет
мом (первые 5 мл фильтрата отбрасывают). При наличии в анализируемой воде катионоактивных СПАВ хлороформный экстракт окрашивается в желтый цвет (pH 2). Раствором сравнения при фотометрировании полученного раствора служит экстракт, полученный при аналогичной обработке 100 мл дистиллированной воды. Для построения калибровочного графика используют стандартный раствор, отбираемые пробы которого разбавляют до 100 мл дистиллированной водой и обрабатывают по описанной методике	

Методика	Расчет
В делительную воронку помещают 20 мл раствора роданокобальтата с температурой 15—20° С и 5 мл анализируемой сточной воды, содержащей от 0,25 до 6,0 мг СПАВ (при концентрации примеси выше 50 мг/л сточную воду отмеривают непосредственно, при меньшей — пробу выпаривают в фарфоровой чашке досуха, обрабатывают 1 мл этанола и смывают в делительную воронку дистиллированной водой (4—5 мл)). Содержимое делительной воронки взбалтывают 1 мин, добавляют 4 мл хлороформа, снова взбалтывают, затем дают расслоиться жидкости и сливают слой хлороформа в калиброванную пробирку через небольшую воронку с вложенным в нее ватным тампоном, смоченным хлороформом. Операцию экстрагирования повторяют еще дважды, приливая к содержимому делительной воронки 4 и 2 мл хлороформа и собирая экстракты в ту же пробирку. Опускают эту пробирку в водяной термостат с температурой 20° С и доливают хлороформ до метки. Раствором сравнения при фотометрировании служит чистый хлороформ. Для построения калиброночного графика отбирают порции стандартного раствора объемом 0, 5; 1; 2; ...; 5 мл, разбавляют каждую до 5 мл, обрабатывают по описвнной методике и фотометрируют по отношению к чистому хлороформу. Определению мешают анионоактивные вещества; их устраняют, пропуская сточную воду через анионит ЭДЭ-10 в Cl-форме. Элюируют водой (5—10 мл), спиртом (2—3 мл) и снова водой (20—30 мл)	Содержание неионогенных СПАВ находят по калибровочному графику

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Метод основан на осаждении неионогенных СПАВ в виде комплексного соединения с барием и вольфрамфосфатом; вольфрам после разрушения комплекса определяют колориметрически с гидрохиноном в сернокислотной среде	Свежеприготовленный основной стандартный раствор (0,25 г определяемого вещества растворяют в дистиллированной воде и разбавляют до 1 л); свежеприготовленный рабочий стандартный раствор (100 мл основного раствора разбавляют водой до 1 л); разбавленная (1 : 1) соляная кислота; 10%-ный раствор хлорида бария (10 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 100 мл прокипяченной воды); 2%-ный раствор фосфорновольфрамовой кислоты; 5%-ный раствор гидрохинона (5 г гидрохинона растворяют в 100 мл серной кислоты); концентрированная серная кислота; 5%-ный раствор сульфата цинка; насыщенный раствор гидроксида бария; дистиллированная вода	Пипетки на 1, 2 и 10 мл; градуированные пипетки на 1, 5 и 10 мл; колбы мерные на 100 мл и 1 л. Водяная баня; центрифуга; фотоэлектроколориметр; кюветы с толщиной слоя 0,5 см; зеленый светофильтр (λ = 500 нм)

5.5. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ

5.5.1. Определение общего содержания фенолов

Определение общего содержания фенолов производится по схеме, приведенной на рис. 5.5 (п. 5.2.2); при малой концентрации фенолов пробу воды упа-

Продолжение

Методика	Расчет
Пробу воды объемом 10 мл, содержащую от 0,02 до 25 мг определяемых моющих веществ и небольшое количество белков (при меньшей концентрации производят ее упаривание, при большей — разбавление дистиллированной водой), вливают в центрифужную пробирку вместимостью 20—25 мл, добавляют две капли разбавленного раствора соляной кислоты, 1 мл раствора хлорида бария и 1 мл раствора фосфорновольфрамовой кислоты, перемешивают и нагревают 10—15 мин на водяной бане. Смывают со стенок пробирки осадок в раствор горячей водой, помещают в центрифугу и несколько минут центрифугируют со скоростью 2500 об/мин. Затем через трубку с тонким капиллярным концом отсасывают с помощью водоструйного насоса раствор, находящийся над осадком, дважды промывают осадок, наливая в пробирку по 2 мл горячей дистиллированной воды. На холоду растворяют осадок в 2—3 мл концентрированной серной кислоты (растворение происходит медленно). После растворения осадка добавляют 1 мл раствора гидрохинона в серной кислоте и доводят объем концентрированной серной кислотой до 10 мл. Переливают сернокислотный раствор в сухую кювету фотоэлектроколориметра и определяют его оптическую плотность. Из полученного значения вычитают значение оптической плотности, полученное при обработке дистиллированной воды. Для построения калибровочного графика отбирают 0, 1, 2, 3, 5, 7, 10 мл рабочего раствора в центрифужные пробирки, доводят объем содержимого каждой пробирки до 10 мл и обрабатывают по описанной методике. Определению мешают белки; при большом количестве белков их удаляют следующим образом: в два стакана отмеривают по 100 мл сточной воды (0,1—1,5 мг моющего вещества), в первый добавляют 4 мл рабочего стандартного раствора, во второй — 4 мл дистиллированной воды, прибавляют в каждый стакан по 5 мл раствора сульфата цинка и раствор гидроксида бария для осаждения гидроксида цинка. Отбирают для анализа по 10 мл отстоявшихся растворов	Содержание неионогенных СПАВ X, мг/л, определяют по формуле $$X_1 = \frac{c \cdot 10}{V},$$ где c — найденная по калибровочному графику концентрация неионогенного моющего вещества, мг/л; V — первоначальный объем пробы, мл; 10 — объем раствора, взятого для определения, мл. Расчет содержания СПАВ X, мг/л, после отделения белков производят по формуле $$X = \frac{mD_1 \cdot 1000}{(D_2 - D_1)V},$$ где m — стандартная добавка моющего вещества (1 мг); D_1 — оптическая плотность пробы без добавки моющего вещества; D_2 — то же с добавкой моющего вещества; V — объем первоначальной пробы, мл

ривают предварительно обработав ее щелочью. При наличии в воде формальдегида фенол определяют по п. 5.5.2.3.

5.5.2. Определение летучих (с паром) фенолов

5.5.2.1. Методики определения общего содержания летучих фенолов

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Метод основан на бромировании фенола бромид-броматной смесью с последующим иодометрическим оттитровыванием избытка брома	Диазотированный *п*-нитроанилин (0,345 г перекристаллизованного *п*-нитроанилина всыпают в колбу, прибавляют 1,6 мл соляной кислоты пл. 1,19 г/см^3, 5 мл дистиллированной воды и слегка нагревают до растворения; охлаждают льдом до 5°С и быстро титруют охлажденным до 5°С 1 н. раствором нитрита натрия до посинения иодкрахмальной бумаги; избыток нитрита удаляют добавлением кристаллика мочевины); 10%-ный раствор $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; раствор (1 : 3) серной кислоты; бромид-броматная смесь (1,67 г бромата калия и 6г бромида калия растворяют в 1 л дистиллированной воды); 0,05 н. раствор тиосульфата натрия; иодид калия; 0,5%-ный раствор крахмала; дистиллированная вода	Прибор для перегонки (круглодонная колба, каплеуловитель, вертикально укрепленный холодильник, приемник колба); мерная колба на 500 мл; коническая колба на 250 мл с притертой пробкой; пипетки на 5, 10, 25, 50 и 100 мл; бюретка на 25 мл с краном
Метод основан на экстрагировании фенола диэтиловым эфиром из щелочных или кислых растворов с последующим гравиметрическим его определением	10%-ный раствор гидроксида натрия; эфир; безводный сульфат натрия; 10%-ный раствор соляной кислоты; 5%-ный раствор гидрокарбоната натрия; 20%-ный раствор хлорида натрия; мраморная крошка	Прибор для перегонки; аппарат Киппа для получения CO_2; делительные воронки на 250 мл; бюксы с крышками для взвешивания; пипетки на 25 мл

Методика	Расчет
Отмеривают в колбу для перегонки 100 мл анализируемой воды, добавляют 10—15 мл раствора сульфата меди (для осаждения сульфидов), подкисляют раствором серной кислоты (3—5 мл) и проводят перегонку. Когда в колбе останется 30—40 мл жидкости, приливают 100 мл дистиллированной воды и повторяют перегонку. Полноту отгонки проверяют, отбирая пробу в пробирку и добавляя диазотированный *п*-нитроанилин. Отгоны собирают в мерную колбу на 500 мл и доливают дистиллированную воду до метки. Отбирают 25—50 мл отгона в коническую колбу, прибавляют 25 мл бромид-броматной смеси и 10 мл раствора серной кислоты, закрывают пробкой и оставляют на 30 мин. Добавляют 1 г иодида калия, снова закрывают колбу пробкой, а через 5 мин титруют раствором тиосульфата натрия, приливая в конце титрования раствор крахмала. Аналогично проводят анализ со 100 мл дистиллированной воды. При наличии пленки нефти пробу отбирают, погрузив конец пипетки в середину слоя сточной воды (нефтепродукты можно удалить обработкой эфиром сильно подщелоченной пробы воды), и проводят отгонку фенолов по методике	$X_1 = \dfrac{(b-a)\,0{,}78\cdot 500\cdot 1000}{VV_1}$; $X_2 = \dfrac{(b-a)\,0{,}85\cdot 500\cdot 1000}{VV_1}$; где X_1 — содержание фенолов в пересчете на C_6H_5OH, мг/л; X_2 — содержание смеси фенолов, мг/л; *a* — объем 0,05 н. раствора тиосульфата натрия при титровании пробы с анализируемой водой, мг; *b* — то же при титровании пробы с дистиллированной водой, мл; *V* — объем сточной воды, взятой для анализа, мл; V_1 — объем аликвотной части отгона, взятого для бромирования, мл; 0,78 — количество C_6H_5OH, соответствующее 1 мл 0,05 н. раствора тиосульфата натрия, мг; 0,85 — количество смеси летучих фенолов, соответствующее 1 мл 0,05 н. раствора тиосульфата натрия, мг
Предварительную отгонку проводят, как описано выше; к отгону добавляют щелочь и упаривают до небольшого объема. Вариант I. Насыщают углекислотой щелочной раствор до появления осадка гидрокарбоната натрия, экстрагируют эфиром, высушивают экстракты безводным сульфатом натрия, переносят экстракты во взвешенный бюкс, отгоняют эфир и взвешивают бюкс с остатком. Вариант II. Добавляют соляную кислоту до pH 2, экстрагируют эфиром, объединенные экстракты обрабатывают тремя порциями 5%-ного раствора гидрокарбоната натрия с добавкой 20%-ного раствора хлорида натрия, высушивают экстракты безводным сульфатом натрия (в осадок выделяется растворившийся в водном эфире хлорид натрия), переносят экстракты во взвешенный бюкс, отгоняют эфир и взвешивают бюкс с остатком	$X_3 = \dfrac{(m-m_0)\,1000\cdot 1000}{V}$, где X_3 — содержание C_6H_5OH, мг/л; m_0 и *m* — массы бюкса пустого и с экстрагированным фенолом, г; *V* — объем пробы, мл

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Метод основан на образовании окрашенных соединений фенола, его производных и гомологов с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианферрата (III) или персульфата аммония при pH 10,0±0,2	Свежеприготовленные растворы фенола: основной (1 г фенола ч. д. а. в 1 л свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воды); рабочий раствор I (10 мл основного раствора разводят до 1 л); рабочий раствор II (50 мл рабочего раствора I разбавляют до 1 л); 10%-ный раствор $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; 8,5%-ный раствор фосфорной кислоты; аммиачный буферный раствор с pH 10,0 (12,5 г хлорида аммония растворяют в 100 мл 25%-ного раствора аммиака); 8%-ный раствор $K_3[Fe(CN)_6]$; 20%-ный раствор персульфата аммония, нейтрализованный раствором аммиака по лакмусовой бумаге; 2%-ный раствор 4-аминоантипирина, хлороформ ч. д. а.; безводный сульфат натрия; 10%-ный раствор гидроксида натрия; сульфат железа (II) ч. д. а.; четыреххлористый углерод ч. д. а.; дистиллированная вода; фильтровальная бумага	Химические стаканы на 1000 и 250 мл; делительная воронка на 1 л; химическая воронка; пипетки на 1, 2, 5, 10, 25, 50 и 100 мл; градуированные пипетки на 1, 2, 5 мл; мерные колбы на 100 и 500 мл; прибор для перегонки. Фотоколориметр; кюветы с толщиной слоя 5 см; синий (λ = 460 нм) и зеленый (λ = 510 нм) светофильтры

Продолжение

Методика	Расчет
Отмеривают анализируемую воду в колбу для перегонки, добавляют дистиллированную воду до 500 мл, 10 мл раствора фосфорной кислоты и 5 мл раствора сульфата меди; отгоняют 450 мл и, прилив к остатку 50 мл дистиллированной воды, еще 50 мл так, чтобы объем отгона составил 500 мл. Мешают окислители. Их удаляют, обрабатывая избытком солей закисного железа. При наличии большого количества нефтепродуктов и смол их удаляют экстракцией четыреххлористым углеродом из подщелоченной до pH 12—12,5 воды.	Содержание фенола определяют по калибровочным графикам
Определение фенола при очень малых концентрациях. Аликвотную часть или весь отгон, содержащий не более 50 мкг фенола, помещают в химический стакан и доводят объем до 500 мл дистиллированной водой. (Если аликвотная часть меньше 50 мл, анализ проводят по методике, описанной ниже). В стакан приливают 5 мл буферного раствора, переносят смесь в делительную воронку, добавляют 3,00 мл раствора 4-аминоантипирина, взбалтывают, приливают 3 мл раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ или раствора персульфата аммония, снова взбалтывают и оставляют на 3 мин. Затем проводят экстракцию, добавляя 25 мл хлороформа и встряхивая смесь не менее 10 раз. Дают отстояться и вновь хорошо взбалтывают. Слой хлороформа сливают через бумажный фильтр с помещенным в него безводным сульфатом натрия (5 г) в кювету и фотометрируют. Раствор сравнения получают в холостом опыте — с дистиллированной водой вместо пробы. Для построения калибровочного графика в мерные колбы на 500 мл отбирают порции 0,5, 1, 5, 10, 20, ..., 50 мл рабочего раствора II, содержащие 0,5, 1, 5, 10, ..., 50 мкг фенола, разбавляют дистиллированной водой до 1 л и обрабатывают по методике.	$$X_4 = \frac{a \cdot 500}{V_1 V_2},$$ где X_4 — содержание летучих с паром фенолов в пересчете на C_6H_5OH, мг/л; a — содержание фенола, найденное по калибровочному графику, мкг; V_1 — объем пробы, мл; V_2 — объем аликвотной части дистиллята, мл; 500 — объем дистиллята, мл
Определение при относительно больших концентрациях фенола. Отмеривают аликвотную часть объемом 10—100 мл, содержащую от 0,1 до 0,5 мг фенола, в химический стакан и разбавляют дистиллированной водой до 100 мл. Приливают в стакан 1,0 мл буферного раствора и 2,00 мл раствора 4-аминоантипирина, перемешивают, добавляют 2,00 мл раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ или персульфата и снова перемешивают. Через 15 мин фотометрируют по сравнению с раствором, полученным в холостом опыте. Для построения калибровочного графика в химические стаканы отбирают порции 10, 20, ..., 50 мл рабочего раствора I, содержащие 0,1, 0,2, ..., 0,5 мг фенола, разбавляют дистиллированной водой до 100 мл и обрабатывают их по методике	$$X_5 = \frac{a \cdot 500 \cdot 1000}{V_1 V_2},$$ где X_5 — содержание летучих с паром фенолов в пересчете на C_6H_5OH, мг/л; a — количество фенолов, найденное по калибровочному графику, мг; другие обозначения расшифрованы выше

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Метод основан на образовании окрашенных соединений фенолов с пирамидоном	Раствор пирамидона (3,5 г в 100 мл воды); 20%-ный раствор персульфата аммония, нейтрализованный по лакмусовой бумаге аммиаком; аммиачный буферный раствор с pH 9,3 (50 г хлорида аммония растворяют в 900 мл воды, добавляют 40 мл 25%-ного раствора аммиака и дистиллированной водой доводят объем до 1 л); экстракционная смесь (100 мл хлороформа и 200 мл изоамилового спирта); 10%-ный раствор $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; 10%-ный раствор серной кислоты; дистиллированная вода; неплотные фильтры (белая лента)	Прибор для перегонки; делительные воронки на 1 и 2 л; пипетки на 1, 2, 5, 10, 15, 25 и 100 мл; градуированная пипетка на 2 мл; мерные колбы на 500 мл и 1 л. Фотоэлектроколориметр; зеленый (λ = 540 нм) и синий (λ = 455 нм) светофильтры

5.5.2.2. Определение очень малых количеств фенола

Концентрирование фенолов производят на активированном угле (БАУ), очищенном от железа соляной кислотой — заливают на ночь образец активированного угля соляной кислотой (пл. 1,12 г/см^3), затем переносят его на воронку Бюхнера, отсасывают кислоту, промывают дистиллированной водой до исчезновения в промывных водах ионов железа и, поместив в фарфоровую чашку, прокаливают 30 мин при 600—700° С. Насыпав около 2 г такого угля в трубку диаметром 1 см, пропускают подкисленную до pH 3—3,5 анализируемую воду со скоростью 1 л за 2,5—3 ч. Немедленно проводят экстракцию этиловым эфиром, высыпав уголь на фильтровальную бумагу и поместив сверток в аппарат Сокслета на 8 ч. Фенолы извлекают из экстракта раствором щелочи и по описанным выше методикам определяют их содержание.

Продолжение

Методика	Расчет
Отмеривают в колбу для перегонки 500 мл анализируемой воды, добавляют 5 мл раствора сульфата меди и 5 мл раствора серной кислоты, отгоняют 400 мл и доводят объем до 500 мл дистиллированной водой. Определение фенолов при содержании больше 0,05 мг/л. Отмеривают в колбу 100 мл отгона, добавляют 2 мл буферного раствора, 1 мл раствора пирамидона и 3 мл персульфата аммония, перемешивают и через 45 мин фотометрируют при λ = 540 нм с раствором сравнения (100 мл дистиллированной воды и те же реактивы). При построении калибровочного графика растворы, содержащие от 0,03 до 5,0 мг/л фенола, обрабатывают, как при анализе сточной воды. Определение фенолов при содержании от 0,005 до 0,05 мг/л. Весь отгон переводят в делительную воронку, добавляют 10 мл буферного раствора, 1,5 мл раствора пирамидона и 15 мл раствора персульфата аммония, встряхивают; через 45 мин приливают 20 мл экстракционной смеси и встряхивают в течение 2 мин. Экстракт пропускают через бумажный фильтр (белая лента), помещают в кюветы и фотометрируют при λ = = 455 нм с раствором сравнения (500 мл дистиллированной воды обрабатывают по методике). Для построения калибровочного графика приготовляют пробы, содержащие 0,005—0,5 мг/л фенола, и обрабатывают их, как при анализе сточной воды, начиная с экстракции. Определение фенолов при содержании 0,001—0,005 мг/л. Для перегонки берут 1000 мл анализируемой воды, отгоняют 800 мл и доводят объем отгона до 1000 мл дистиллированной водой, помещают в делительную воронку, добавляют 20 мл буферного раствора, 3,0 мл раствора пирамидона и 30 мл раствора персульфата аммония, встряхивают, через 45 мин приливают 25 мл экстракционной смеси и встряхивают в течение 2 мин. Оптическую плотность измеряют, как описано выше. Для построения калибровочного графика используют растворы с содержанием фенола 0,001—0,005 мг/л	Содержание фенолов определяют по калибровочным графикам

5.5.2.3. Определение фенолов в присутствии формальдегида

Отгонка летучих фенолов в присутствии значительных количеств формальдегида сопровождается их конденсацией, в результате которой часть фенолов остается в перегонной колбе в виде смолистых веществ.

Пробу сточной воды подкисляют соляной кислотой (1:7), пропускают через колонку с активированным углем, который затем обрабатывают эфиром (см. п. 5.5.2.2). Полученный эфирный экстракт обрабатывают тремя порциями по 30 мл 5%-ного раствора гидроксида натрия в 20%-ном растворе хлорида натрия, подкисляют щелочной раствор фосфорной кислотой до pH 2, проводят перегонку с паром и определяют в отгоне летучие фенолы с 4-аминоантипирином (см. п. 5.5.2.1); в остатке после перегонки можно определить нелетучие фенолы.

5.5.2.4. Методика раздельного определения летучих фенолов

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Метод основан на разделении фенолов с использованием газожидкостной хроматографии	Диэтиловый эфир; активированный уголь (БАУ, КАД и других марок)	Делительная воронка; колбочки с оттянутым дном. Газовый хроматограф с катарометром: стационарная фаза — додецилфталат (5% от массы носителя), носитель — инзенский кирпич (0,25—0,55 мм), предварительно прокаленный при 1050° С, длина колонки 4 м, диаметр 4 мм, газ-носитель — гелий; колонка для сорбции
Метод основан на разделении фенолов с использованием тонкослойной хроматографии	Разбавленная (1 : 4) серная кислота; 2 н. раствор карбоната натрия; хлорбензол или диэтиловый эфир; изопропанольная смесь (75 мл перегнанного изопропанола с 25 мл воды и 1 мл 1 н. раствора гидроксида натрия); 2%-ный раствор 4-аминоантипирина; 2%-ный раствор $K_3[Fe(CN)_6]$; оксид алюминия; фенол ч.д.а.; о-крезол ч.д.а.; *м*-крезол (фракция с т. кип. 202,8° С); *п*-крезол (фракция с т. кип. 202,5° С)	Посуда, перечисленная в п. 5.5.2.1. Стеклянные пластинки (20×10 см), покрытые оксидом алюминия; камера для распределительной хроматографии; фотоэлектроколориметр с набором светофильтров и кювет с разной толщиной слоя

5.5.3. Определение нелетучих фенолов

Общее содержание нелетучих фенолов (гидрохинона, резорцина и его производных, флороглюцина, пирогаллола, β-нафтола, частично пирокатехина и α-нафтола) получают как разность результатов определений общего содержания фенолов (п. 5.5.1) и гравиметрического определения летучих фенолов (п. 5.5.2.1). Содержание нелетучих фенолов находят также, экстрагируя их эфиром из остатка после отгона летучих фенолов и продолжая анализ, как при определении общего содержания фенолов; остаток взвешенных фенолов можно растворить и провести бромирование (см. п. 5.5.2.1).

Методика	Расчет
Фенолы предварительно концентрируют, экстрагируя их из подкисленного раствора диэтиловым эфиром или адсорбируя на активированном угле и вымывая затем диэтиловым эфиром. Полученный эфирный раствор фенолов концентрируют в колбочке с оттянутым дном до объема 0,5—1 мл. Отбирают пробу микрошприцом, вводят в испаритель включенного газового хроматографа не более 6 мкл и устанавливают скорость газа-носителя 60 мл/мин, температуру разделения 166—168° С, ток моста 200 мА. Концентрация каждого фенола в пробе должна быть около 8 мкг	На полученной хроматограмме определяют площади пиков и рассчитывают содержание отдельных фенолов по принятым в газово-жидкостной хроматографии методикам
Пробу воды перегоняют и диэтиловым эфиром экстрагируют из отгона летучие фенолы (см. описанные выше методики). Добавляя к экстракту 1,5%-ный раствор гидроксида калия, получают щелочной раствор, используемый для получения азокрасителей. Для этого его последовательно обрабатывают разбавленным (1 : 4) раствором серной кислоты, 2 н. раствором карбоната натрия и раствором диазотированного *п*-нитроанилина. Образовавшуюся смесь красителей экстрагируют хлорбензолом или эфиром, предварительно подкислив ее раствором (1 : 4) серной кислоты. Экстракт наносят на стартовую линию хроматографической пластинки и помещают ее под углом 10° в хроматографическую камеру с бензолом. Через 20 мин пластинку вынимают. На расстоянии 1—1,5 см от стартовой линии располагается розово-сиреневое пятно фенола, на расстоянии 7—8 см — серо-сиреневое пятно о-крезола и на расстоянии около 13 см — светло-коричневое пятно *м*-крезола и *п*-крезола. Первые два слоя обрабатывают изопропанольной смесью и фотометрируют при $\lambda = 540$ нм; третий слой обрабатывают хлорбензолом и фотометрируют при $\lambda = 450$ нм. При построении калибровочных графиков приготовляют стандартные растворы фенолов с различными концентрациями, получают азокрасители, экстракты их наносят на хроматографические пластинки и продолжают определение по методике	Концентрацию фенолов определяют по калибровочным графикам

В остатке после удаления эфира могут содержаться и другие соединения, обладающие слабыми кислотными свойствами (pK ≫ 10), однако аминокислоты, pK которых имеет указанные значения, не извлекаются эфиром, а другие вещества со слабокислотными свойствами встречаются в воде редко, так что учитывать их присутствие приходится лишь в исключительных случаях.

5.6. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

5.6.1. Извлечение и определение летучих нефтепродуктов

Метод основан на отгонке, последующей конденсации и гравиметрическом

Основные приборы и аппараты
Перегонный аппарат (рис. 5.6) с ловушкой вместимостью 2 мл, калиброванной через 0,02 мл

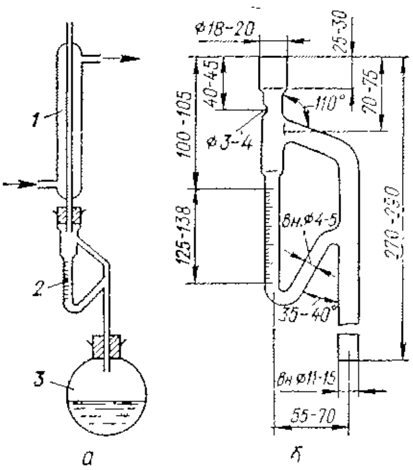


Рис. 5.6. Схема (а) и ловушка (б) прибора для выделения нефтепродуктов:
1 — холодильник; 2 — ловушка; 3 — колба вместимостью 5 л.

5.6.2. Определение нефтепродуктов при их концентрациях ниже

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Хроматографический метод основан на разделении нефтепродуктов с использованием газо-жидкостной хроматографии. Чувствительность при применении пламенно-ионизационного детектора 0,1 мг/л всех углеводородов, 0,005 мг/л каждого углеводорода	Раствор серной кислоты (1 : 1); четыреххлористый углерод или гексан; оксид алюминия; безводный сульфат натрия; активированный уголь	Бюретки на 25 мл; аппарат Сокслета; склянка вместимостью 3 л с притертой пробкой; бюксы. Хроматограф с двумя колонками и термостатом, разрешающим нагрев до 350° С (неподвижная фаза: силиконовый каучук, например Е-30 или апиезон СКТФТ-50, СКТФТ-100, лукопрен Г-1000; при применении этих четырех соединений максимально допустимые температуры несколько ниже; твердый носитель: хромосорб (фракция 0,1—0,2 мм) или ИНЗ-600, хроматон (те же фракции));

определении летучих нефтепродуктов. Чувствительность метода 5 мг/л.

Методика	Расчет
3—3,5 л анализируемой воды помещают в колбу и собирают прибор. Колбу нагревают до кипения пробы и продолжают нагревать до тех пор, пока объем нефтепродуктов в ловушке не перестанет увеличиваться в течение не менее 15 мин. Температура проходящей через холодильник воды не должна превышать 5° С. Колбу охлаждают; ловушку с закрытыми пробками концами помещают в водяную баню (15° С). Объем, занимаемый нефтепродуктами, определяют после того, как их температура станет равной температуре бани	$X = \frac{V_1 d \cdot 10^6}{V}$, где X — содержание летучих нефтепродуктов, мг/л; V_1 — объем, занимаемый летучими нефтепродуктами, мл; d — плотность нефтепродуктов (принимают, если она неизвестна, равной 0,8 г/мл); V — объем пробы, мл

0,3 мг/л

Методика	Расчет	Примечание
Концентрирование пробы адсорбцией на активированном угле. Активированный уголь для освобождения от растворимых в хлороформе веществ обрабатывают хлороформом в приборе Сокслета, затем высушивают и прокаливают при температуре темно-красного каления. Поместив 1,5 г активированного угля (слой 12—13 см) в бюретку высотой 25 см и диаметром около 1 см, пропускают через нее 10—20 л воды со скоростью 0,4 м/ч (около 7 мл/мин). После этого уголь высушивают на воздухе на часовом стекле до постоянной массы, помещают в гильзу аппарата Сокслета и экстрагируют хлоро-	$X = C_м \frac{S_п}{S_м} \cdot \frac{V_э}{W}$, где X — содержание нефтепродуктов, мг/л; $C_м$ — концентрация нефтепродукта в модельном растворе, мг/л; $S_п$ — общая площадь хроматограммы экстракта анализируемой пробы; $S_м$ — общая площадь хроматограммы модельного ра-	Применение пламенно-ионизационного детектора возможно при содержании нефтепродуктов в пробе не менее 0,2 мг, детектора по теплопроводности — при содержании не менее 1,5 мг

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы	Мето
		самописец с длиной шкалы не менее 25 см и временем пробега пера не более 1 с по всей шкале; микрошприц вместимостью 10 мкл; интегратор; две колонки из нержавеющей стали с внутренним диаметром 5 мм, длиной 2 м, заполненные хромосорбом, содержащим 5—10% по массе силиконового каучука; водяная баня	формом в течение 24 ч. Обработка экстрагента описана в п. 5.6.3. К 3 л пробы прибавляют 8 мл разведенной серной кислоты (до pH 5), 25 мл четыреххлористого углерода или гексана (если проба совершенно прозрачна) и, закрыв притертой пробкой, очень интенсивно взбалтывают в течение 5 мин. После 30 мин отстаивания отделяют экстракт, с водной фазой повторяют экстракцию. Соединяют оба экстракта и пропускают через колонку с оксидом алюминия, как в методике определения нефтепродуктов при содержании 0,3—3,0 мг/л. После этого через колонку пропускают 60 мл чистого растворителя. Раствор нефтепродуктов в растворителе высушивают прокаленным сульфатом натрия. Перед хроматографированием раствор концентрируют, отгоняя растворитель до объема 10—15 мл в лабораторной ректификационной колонне. Остаток растворителя выпаривают во взвешенном бюксе под струей вентилятора до объема 0,2 мл. Закрыв бюкс крышкой, взвешивают. Разделив массу остатка, найденную по разности результатов взвешивания, на плотность растворителя (1,63 г/см^3 для CCl_4; 0,66 г/см^3 для гексана), получают объем остатка. Проведение хроматографического анализа. 5 мкл сконцентрированного экстракта шприцем впрыскивают в испаритель и проводят хроматографирование в условиях, описанных ниже. Для приготовления колонки в 20 мл метиленхлорида, хлороформа или бензола кипятят 1—2 г силиконового каучука с обратным холодильником 15 мин. К горячему раствору прибавляют 20 г твердого носителя и перемешивают. Растворитель при осторожном перемешивании встряхиванием чашки выпаривают на водяной бане. Полученным сорбентом заполняют колонки. Кондиционирование колонок осуществляют, нагревая их в течение 12 ч при 250° С, наполнив газом-носителем. После этого, отсое-

Продолжение

дика	Расчет	Примечание
днпнв детектор, продувают нх газомносителем при рабочей температуре до стабильного состояния. Условия работы хроматографа: газноситель — азот или гелий; температура испарителя 350—400° С; скорость газа-носителя 50 мл/мин; температура детектора не ниже 350° С. Программа температур: начальная температура 50° С, изотермический период 5 мин от начальной температуры, конечная температура 320° С. Скорость повышения температуры 10° С/мин. Пики, полученные на хроматограмме, можно идентифицировать прямо или сравнивая с хроматограммой, полученной при хроматографировании модельной смеси известных нормальных парафинов. В первом случае на хроматограмме строят кривую в координатах «температура кипения нормальных парафиновых углеводородов — время удерживания». Измерив высоту пиков нормальных парафинов от нулевой линии, строят кривую «высота пика — температура кипения». Пользуясь кривой температур кипения, находят начальную и конечную температуры кипения углеводородов пробы. Форма кривой и данные о начальной и конечной температурах пробы дают возможность судить о характере загрязняющего воду вещества С помощью интегратора или определением произведения высоты каждого пика на его ширину (на половине высоты) находят площадь хроматограммы для каждого интервала времени. Принимая всю площадь хроматограммы за 100%, находят массу дистиллированной части, %, в конце каждого выбранного интервала времени. Пользуясь этими данными, на хроматограмме наносят кривую «количество дистиллята, %,— время удерживания». Пользуясь этой кривой и кривой точек кипения нормальных парафинов, интерполируют значения содержания в пробе углеводорода с различными температурами кипения.	створа; $V_э$ — объем экстракта пробы, мкл; W — объем воды, взятой для анализа, мл	

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Спектрометрический метод основан на определении содержания нефтепродуктов при измерении ИК спектров	Оксид алюминия, содержащий 3% влаги, предварительно прогретый в течение 6—8 ч при 100° С; очищенный четыреххлористый углерод, не содержащий в спектре полосы поглощения в области 2700—3000 $см^{-1}$; стандартная смесь: 59% по объему декана, 2% изооктана, 39% бензола, если вода не содержит легколетучих углеводородов или 51% декана, 5% изооктана, 44% бензола, если вода может содержать и легколетучие углеводороды; хлорид натрия	Мерные колбы на 1 л и 100 мл; пипетки на 20 и 50 мл; делительные воронки на 1 л. ИК спектрометр, кюветы с толщиной слоя 50 мм; колонка с активированным оксидом алюминия
Турбидихроматографический метод основан на идентификации нефтепродуктов с помощью распредели-	Пластинки для хроматографии (10 шт. размером 3×18 см) с тонким слоем смеси, содержащей силикагель (силикагель предварительно прокаливают при 700° С в течение 2 ч. Смесь готовят из 14 г размолотого и просеянного через сито с диаметром отверстий 0,1 мм сили-	Делительные воронки на 1 л; пипетки на 1 и 10 мл; мерные колбы на 1 л, 500, 250 и 100 мл; чашки Петри; кварцевая лампа; фотоэлектроколориметр; красный светофильтр (λ = 610 нм)

Продолжение

Методика	Расчет	Примечание
На основании данных составляют таблицу истинного распределения нефтепродуктов, выделенных из пробы воды, по температурам кипения. Количественное определение суммарного содержания нефтепродуктов производят, измеряя площади всех пиков на хроматограмме. Калибровку хроматограммы осуществляют, впрыскивая в испаритель хроматографа 5 мкл модельного раствора. На полученной хроматограмме измеряют общую площадь интегратором или сложением площадей отдельных пиков		
Для анализа отбирают три порции сточной воды объемом 1 л каждая, подкисляют до pH 2, вводят 2 г хлорида натрия и экстрагируют 20 мл четыреххлористого углерода в делительной воронке, тщательно перемешивая ее содержимое в течение 10 мин. Из соединенных экстрактов (~60 мл) после 10 мин отстаивания отбирают 50 мл и пропускают их через колонку с оксидом алюминия (см. ранее). Углеводороды вымывают 45 мл четыреххлористого углерода, собирают их в колбу на 100 мл и доводят этим же растворителем до метки. ИК спектр раствора снимают, пользуясь кюветой с толщиной слоя 50 мм. Оптическую плотность измеряют при волновом числе 2962 $см^{-1}$. Для построения калибровочного графика определенные количества калибровочных смесей переносят в мерные колбы на 100 мл, доводят четыреххлористым углеродом до метки и измеряют оптическую плотность указанных растворов при тех же условиях	$X = \frac{m \cdot 60 \cdot 2}{V \cdot 50}$, где X — содержание нефтепродуктов, мг/л; m — масса калибровочной смеси с той же оптической плотностью, что и проба, мг; 60 — объем четыреххлористого углерода, взятого для экстракции, мл; 50 — объем аликвотной части, отобранной для определения, мл; 2 — коэффициент, учитывающий разбавление, проведенное перед пропусканием раствора через колонку; V — объем пробы, мл	—
Пробу воды, содержащую от 0,3 до 100 мг нефтепродуктов, обрабатывают тремя порциями хлороформа (по 10 мл), встряхивая 3 мин. Соединив экстракты, высушивают их безводным сульфатом натрия. Фильтруют через бумажный фильтр. Раствор собирают в мерную колбу, промывают хлороформом и доливают хлороформ до метки. Отбирают часть раствора (содержащую 0,3—5 мг нефтепродуктов)	Содержание нефтепродуктов определяют по калибровочному графику	В случае образования стойкой эмульсии для лучшего расслоения пробу перед экстракцией подкисляют разбавленной (1 : 1) соляной кислотой до pH 3—4. Объем отобранного хлороформного раствора

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
тельной хроматографии и турбидиметрическом определении суммарной их концентрации	кагеля КСК, 0,85 г гипса и 37,6 мл воды. Покрытые слоем этого состава пластинки сушат на воздухе и хранят в эксикаторе); раствор желатина (1 г фотографического желатина растворяют в 1 л горячей воды и прибавляют 5 мл ледяной уксусной кислоты); хлороформ; гексан или петролейный эфир; диэтиловый эфир; сульфат натрия безводный, фильтровальная бумага	

Продолжение

Методика	Расчет	Примечание
и помещают ее в чашку Петри. В этот раствор опускают край хроматографической пластинки. Чашку помещают в вытяжной шкаф, где хлороформ свободно испаряется. После испарения хлороформа в чашку наливают 1—2 раза по 10 мл хлороформа. Нефтепродукты собираются количественно в виде узкой полосы. Разделение проводят гексаном или петролейным эфиром, поместив пластинку в закрытую хроматографическую камеру. После того как фронт растворителя поднимется до верхнего края пластинки, ее вынимают из камеры, дают растворителю испариться и рассматривают хроматограмму в ультрафиолетовом свете (λ = 365 нм). Вверху у линии фронта растворителя располагаются нелюминесцирующие метано-нафтеновые углеводороды, за ними — люминесцирующие ароматические углеводороды и ближе к стартовой полосе — люминесцирующие и нелюминесцирующие кислородсодержащие соединения. Всю верхнюю часть хроматограммы до нижней границы зоны ароматических углеводородов переносят в коническую колбу, прибавляют 20 мл диэтилового эфира и фильтруют через бумажный обезжиренный фильтр. Тщательно промывают силикагель на фильтре и в колбе эфиром. Эфир из раствора испаряют при комнатной температуре в вытяжном шкафу или на водяной бане при температуре 50° С. К остатку прибавляют 1 мл эфира и после тщательного перемешивания — 5 мл этанола, затем при постоянной большой скорости — 19 мл раствора желатина. Приливать желатин следует через маленькую воронку, обеспечивающую протекание объема желатина в течение 1,5—2 с. Оптическую плотность эмульсии измеряют в кювете при толщине слоя 3 см с красным светофильтром (λ=610 нм). При построении калибровочного графика, так же как и при анализе пробы, извлекают нефтепродукты из какого-либо нефтяного масла. Разделе-		должен равняться 10 мл, при меньшем объеме добавляют до 10 мл хлороформ, при большем — растворитель испаряют

Характеристика метода	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Люминесцентно - хроматографический метод основан на разделении нефтепродуктов с использованием жидкостной хроматографии с люминесцентным определением концентрации их в каждой фракции. Применяется при содержании нефтепродуктов 0,15 мг/л и менее	Хлороформ; гексан; безводный сульфат натрия	Мерные колбы на 100, 250, 500 мл и 1 л; пипетки на 5 и 10 мл; делительные воронки на 1 л; хроматографическая колонка (для заполнения хроматографической колонны 6 г оксида алюминия марки «Al_2O_3 для хроматографии» смачивают 2—3 мл х. ч. гексана, перемешивают слой до получения однородной массы и переносят в колонну; слой адсорбента — 3,5 см при диаметре колонки 1,4 см). Флуориметр ЭФ-3М или ФАС-1 с первичными (λ=320—390 нм) и вторичными (λ=400—580 нм) светофильтрами
Метод основан на разделении нефтепродуктов с использованием капельной тонкослойной хроматографии и количественном определении отдельных компонентов по площади образующихся пятен	Раствор хлорида натрия насыщенный; четыреххлористый углерод; кристаллический иод	Мерная колба на 1000 мл; пипетки на 2 и 10 мл; шприц на 100 мкл; делительная воронка на 1 л; эксикатор. Камера для разделительной хроматографии; пластинки для хроматографии (на пластинках размером 20×20 см, покрытых слоем силикагеля (см. п. 5.5.2.4), металлической палочкой процарапывают до стекла контуры

Продолжение

Методика	Расчет	Примечание
ние осуществляют на нескольких пластинах. Порция, наносимая на пластинку, не должна содержать более 15 мг, а при анализе городских сточных вод — 20—30 мг нефтепродуктов. Выделив хроматографически очищенные нефтепродукты, отгоняют растворитель, взвешивают остаток, растворяют его в диэтиловом эфире, отбирают порции с содержанием нефтепродуктов 0,3—5 мг, получают эмульсии с желатиновым раствором и измеряют их оптическую плотность		—
Из 100—1000 мл воды (не менее 0,02 мг нефтепродуктов в пробе) нефтепродукты экстрагируют хлороформом, а затем гексаном, или при определении нефтепродуктов при содержании 0,3—3 мг/л. Экстракт высушивают прокаленным сульфатом натрия (3—5 г) в колбе с притертой пробкой и пропускают через колонку со скоростью 5 мл в 10 мин. Поверхность адсорбента в колонне как при фильтровании, так и при элюировании должна быть покрыта слоем растворителя. Из фильтрата, куда переходят все нефтепродукты, отбирают по 10 мл в пробирки с притертыми пробками и измеряют по мере фильтрования люминесценцию каждой пробы. После экстракции через колонку пропускают гексан до тех пор, пока люминесценция его до и после прохождения через колонну будет одинаковой	$X = \frac{am \cdot 1000}{V}$, где X — содержание нефтепродуктов, мг/л; a — сумма показаний прибора при измерении люминесценции во всех пробах (поправку на люминесценцию чистого гексана вычитают из результатов измерений в каждой пробе); m — цена деления прибора, мг; V — объем пробы, мл. $m = \frac{NV}{a \cdot 1000}$, где N — содержание нефтепродуктов, найденное арбитражным методом, мг/л	—
1000 мл пробы помещают в делительную воронку, приливают 10 мл хлорида натрия, 2 мл четыреххлористого углерода и перемешивают в течение 10 мин. Нижний слой и 2—5 мл водного слоя сливают в мерный цилиндр. Порции экстракта 20, 20, 100, 100 и 100 мкл при помощи шприца наносят на стартовую линию в расширенной части каналов. Нижнюю часть пластинн погружают в растворитель	$X = \frac{(a_1 - a_2)0{,}1 \cdot 25}{F}$, где X — содержание нефтепродуктов в пробе, мг; a_1, a_2 — площади пятен для порций экстракта 100 и 20 мкл соответственно, мм²; 0,1 —	

Характеристика метода	Реактивы материалы	Посуда, приборы
		пяти каналов с расширениями на концах (рис. 5.7))

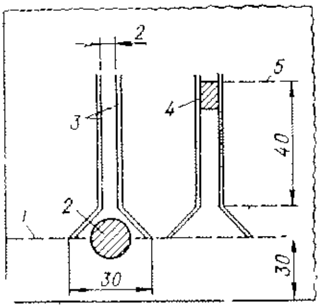


Рис. 5.7. Схема пластинки для канальной тонкослойной хроматографии:

1 — стартовая линия; 2 — анализируемый раствор; 3 — «канал», создаваемый царапинами в хроматографическом слое; 4 — пятно углеводорода, «проявленное» иодом; 5 — фронт растворителя.

5.6.3. Определение нефтепродуктов при их содержании

Метод основан на экстракции нефтепродуктов четыреххлористым углеродом

Реактивы, материалы	Посуда, приборы	Мето
Соляная кислота пл. 1,19; хлороформ; гексан; оксид алюминия марки «Al_2O_3 для хроматографии»	Делительные воронки на 1—2 л и 500—700 мл; бюксы; перегонный аппарат (плоскодонная колба, каплеуловитель, холодильник, приемник); колонка с оксидом алюминия (стеклянная трубка длиной 10 см,	3—3,5 л пробы подкисляют соляной кислотой до pH ниже 5, прибавляют 150 мл хлороформа или четыреххлористого углерода и несколько минут перемешивают. Бо́льшую часть водного слоя переносят в другой сосуд, а оставшуюся часть и слой хлороформа переливают в делительную воронку (вместимостью 500—700 мл) и оставляют на 15 мин. Тщательно отделяют хлороформный слой. Отделенный в начале опыта водный слой пе-

Продолжение

Методика	Расчет	Примечание
(гексан или петролейный эфир). Хроматографическую камеру закрывают крышкой. После того как фронт растворителя поднимется в канале на 40 см, пластинку вынимают, высушивают на открытом воздухе и помещают в эксикатор, на дно которого насыпан кристаллический иод. Длину и ширину образовавшихся пятен углеводородов определяют с помощью нанесенных на лупу делений с точностью 0,1 мм и рассчитывают средние значения площадей, соответствующих порциям экстракта 20 и 100 мкл. Экспериментально находят площадь пятна F (мм^2), отвечающую порции экстракта, содержащей 100 мкл пробы. Для этого описанное выше измерение осуществляют с помощью модельного раствора какого-либо нефтяного масла в четыреххлористом углероде концентрацией 5 мг/мл. Разность площадей пятен, образованных порциями 20 и 100 мкл, соответствует порции раствора 80 мкл, содержащей 400 мкл углеводородов. Для вычисления величины F 400 делят на 4	масса нефтепродуктов, отвечающая площади F, мг; 25—отношение всего объема экстракта (2 мл) к объему, отвечающему разности площадей пятен (80 мкл)	

0,3—3,0 мг/л

и последующем гравиметрическом определении нефтепродуктов после отгонки растворителя.

дика	Расчет	Примечание
реносят в исходную емкость, туда же переносят слой, оставшийся в делительной воронке, прибавляют 150 мл хлороформа и перемешивают в течение нескольких минут мешалкой. Бо́льшую часть водного слоя сливают, остаток помещают в делительную воронку и оставляют на 15 мин. Тщательно отделенный второй экстракт соединяют с первым в колбе для отгонки. В эту же делительную воронку вносят небольшой объем хлороформа,	$X = a_1 - a$, где X — общее содержание экстрагируемых веществ в пробе, мг; a_1 — масса бюкса с остатком после удаления хлороформа, мг; a — масса пустого бюкса, мг. $Y = b_1 - b$,	Для определения пользуются остатком после отгонки летучих нефтепродуктов или исходной водой. Если проба не содержит взвешенных веществ, асфальтенов, смол, нафтеновых кислот, экстрагиро-

Реактивы, материалы	Посуда, приборы	Мето
	диаметром 1 см с оттянутым нижним концом диаметром 1 мм с помещенными в нее между двумя слоями стеклянной ваты толщиной 1 см каждый 6 г оксида алюминия). Водяная баня или закрытая электрическая плитка; комнатный вентилятор	которым обмывали стенки сосуда, где находилась проба до экстракции, взбалтывают и оставляют на некоторое время. Слой хлороформа сливают в колбу. Соединив колбу с холодильником, помещают ее в кипящую водяную баню или на закрытую электрическую плитку. Нагревание прекращают, когда объем хлороформного раствора в колбе уменьшится до 10—20 мл. После остывания колбы прибор разбирают, содержимое колбы переносят в бюкс и удаляют остатки хлороформа при комнатной температуре в вытяжном шкафу. На расстоянии 25—35 см от бюкса помещают комнатный вентилятор. После испарения остатка хлороформа в бюкс переносят хлороформ, которым обмывали колбу. Вентилятор выключают и продолжают

5.6.4. Определение нефтепродуктов при их концентрациях

Определение ведут по описанной выше методике, уменьшая объем пробы

5.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАНЦЕРОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

5.7.1. Определение бенз[а]пирена

Метод основан на применении люминесцентно-спектрального анализа.

Реактивы, материалы	Посуда, приборы	
Хлорид натрия х. ч. или ч.д.а.; бензол или диэтиловый эфир; петролейный эфир; безводный сульфат натрия; оксид алюминия. Фильтровальная бумага;	Делительные воронки на 2 л и 200 мл; пипетки на 10 мл; мерные колбы на 500 и 1000 мл; химическая воронка; колбочка для взвешивания. Хроматографические колонки диаметром 15 см и высотой около 25 см, заполненные порошком оксида алюминия марки «Al_2O_3 для спектральных исследований»; лампы ПРК-4 со светофильтром УФС-3; спектрограф ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1, снабженный усилителем и потенциометром ПС-1-02; фотопленка типа А-2 чувствительностью 250 ед.; лампы ДРШ-250 или ДРШ-500; водяная баня; аналитические весы; эксикатор	

Продолжение

дика	Расчет	Примечание
выпаривание на воздухе до момента, когда в бюксе останется менее 0,3 мл жидкости. Бюкс, закрытый крышкой, взвешивают через каждые 1—2 мин. Испарение прекращают при резком изменении скорости испарения. Остаток после отгонки хлороформа обрабатывают 1—2 мл чистого сухого гексана, фильтруют через колонку с оксидом алюминия и собирают в колбу. В колонку переносят и гексан, использованный для обмывания стенок бюкса. Колонку промывают несколькими порциями гексана, который собирают в ту же колбу. Из освобожденного от примеси полярных соединений раствора удаляют гексан, испарив его так же, как хлороформ (см. выше)	где Y — содержание нефтепродуктов в пробе, мг; b_1 — масса бюкса с остатком после удаления гексана, мг; b — масса пустого бюкса, мг	вать гексаном можно сразу аналогично методике определения с хлороформом. Отогнав большую часть гексана, пробу фильтруют через колонку с оксидом алюминия. Для каждого анализа пользуются свежей порцией оксида алюминия. Уровень гексана в колонке не должен быть ниже верхней границы слоя оксида алюминия

выше 3 мг/л

до 100—1000 мл

Методика	Примечание
Подготовка к анализу природной воды. Отстоянную воду помещают в делительную воронку вместимостью 2 л. Для экстракции берут 100 мл бензола или диэтилового эфира, делят его на три равные части и в течение 3 мин каждой порцией растворителя обрабатывают пробу. Собранные экстракты упаривают на водяной бане до объема 5—10 мл. Если необходимо определить несколько канцерогенных МАУ, объем воды увеличивают до 5—10 л, на каждый литр пробы берут 100 мл растворителя и увеличивают время экстракции до 20—30 мин. Подготовка к анализу сточной воды. 500—1000 мл исследуемой воды насыщают	Объем сточной воды для анализа определяется количеством органических веществ в пробе. Объем природной воды для анализа 1000 мл; пробы обычно отбирают на глубине 30 см от поверхности воды в различных местах водоема, в месте забора воды для централизованного водоснабжения — на глубине расположения водозаборного

Реактивы, материалы	Посуда, приборы	Мето
		хлоридом натрия и переносят в большую делительную воронку. Пробу в течение 2 мин сильно встряхивают с диэтиловым эфиром. После отстаивания эфирный слой собирают в маленькую делительную воронку. Экстракцию повторяют до прекращения флуоресценции эфирного слоя над сточной водой при облучении его светом ламп ПРК-4. Собранные эфирные вытяжки трижды промывают водой, насыщенной эфиром (10 мл эфира на 100 мл воды). Эфир тщательно отделяют, переносят в сухую колбочку и после добавления сульфата натрия оставляют на 5 ч. Полученный эфирный раствор фильтруют через маленький фильтр в предварительно взвешенную колбу, растворитель отгоняют на водяной бане при температуре 40—50° С. После удаления эфира колбочку помещают на 30 мин в эксикатор, взвешивают и по разности результатов взвешивания определяют процентное содержание смолистых веществ в экстракте. Ход определения. Поскольку одним из требований люминесцентно-спектрального анали-

Продолжение

дика	Примечание
за является высокая чистота фракций, наиболее приемлемым методом фракционирования является колоночная или тонкослойная хроматография, а иногда и оба метода, проводимые последовательно. При колоночном фракционировании навеску извлеченных из воды органических веществ растворяют в петролейном эфире и хроматографируют на колонне, заполненной окисдом алюминия, при облучении УФ светом (лампа ПРК-4, светофильтр УФС-3). В разные колбочки собирают фракции, дающие отдельные флюоресцирующие полосы. Если спектр бенз(а)пирена нечетно выражен в спектре фракций, повторное фракционирование проводят по одному из многочисленных вариантов тонкослойной хроматографии (см. спец. руководства). Завершающим этапом является люминесцентно-спектральный анализ (с применением квазилинейчатых спектров люминесценции). Количественное определение осуществляют с помощью методов добавок или эталонов. Спектр люминесценции исследуемого раствора фотографируют на колонке, заполненной оксидом алюминия. Вещества идентифицируют фотографированием фракций и эталонов	устройства. При сбросе сточных вод в водоем отбор проб производят в первом пункте водопользования, расположенном ниже спуска сточных вод. При проведении анализа следует обратить особое внимание на тщательность обработки посуды и чистоту используемых растворителей. Если анализ проводят не в день отбора проб, последние консервируют, добавляя 30 мл органического растворителя на 1 л воды

6. МЕТОДЫ АНАЛИЗА РЕАГЕНТОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВОДЫ

6.1. РЕАГЕНТЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ ОБРАБОТКЕ ВОДЫ

Реагенты	Химическая формула основного вещества
Алюминий сернокислый технический очищенный (сульфат алюминия, гидрат)	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$
Алюминий сернокислый технический неочищенный	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$
Хлорное железо (хлорид железа (III))	$FeCl_3$
Сернокислое окисное железо (сульфат железа (III), гидрат)	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$
Железный купорос технический (сульфат железа (II), гидрат)	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
Стекло натриевое жидкое (метасиликат натрия технический)	Na_2SiO_3
Полиакриламид технический АМФ	Сополимер амида и солей акриловой кислоты
Хлор жидкий	Cl_2
Хлорная известь	$CaOCl_2$
Гипохлорит натрия	$NaClO$
Тиосульфат натрия (тиосульфат натрия, гидрат)	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$
Сернистый ангидрид жидкий технический (оксид серы (IV))	SO_2
Сульфит натрия (сульфит натрия, гидрат)	$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$
Уголь активированный марки	
ОУ, сухой	—
БАУ (древесный)	—
КАД-йодный	—
рекуперационный	—
Марганцевокислый калий технический (перманганат калия)	$KMnO_4$
Медный купорос (сульфат меди)	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
Аммиак жидкий синтетический	NH_3
Аммиак водный	$NH_3 + NH_4OH$
Сульфат аммония	$(NH_4)_2SO_4$
Аммоний хлористый (аммонийхлорид)	NH_4Cl

ГОСТ	Насыпная масса, т/м³	Назначение при обработке воды
12966—75	1,1—1,4	Коагуляция примесей при осветлении и обесцвечивании воды
5155—74	1,1—1,4	То же
11159—65	1,5	То же. Особенно целесообразно применение при низких температурах воды
ВТУУХКП 52—60	0,96	То же
6981—75	1,15	То же. Применяется при известковом и известково-содовом умягчении воды
13078—67 13079—67	1,43—1,55*	После активации применяется в качестве флокулянта
СТУ 120221—64 ВТУ 70401—66	...	Флокуляция для интенсификации хлопьеобразования
6718—68	1,41 *	Хлорирование воды с целью обеззараживания и интенсификации процессов ее осветления и обесцвечивания
1692—58	1,2	То же
11086—64	Раствор	» »
4215—66	1,0	Дехлорирование воды
2918—72	1,38 *	» »
903—66	1,5	» »
4453—48 6217—74 МРТУ 601611—63 8703—74	0,22 0,22 0,22 0,22	То же. Устранение привкусов и запахов, придаваемых воде органическими веществами
5577—71	1,36	Устранение привкусов и запахов воды
2142—67	1,18	Устранение цветения воды в водоемах, биологического обрастания и развития водорослей
6221—75	0,61 *	Аммонизация воды
3760—64	0,91	» »
10873—64	1,03	» »
3769—60 2210—51	0,48	Применяется для аммоний-натрий-катионирования

Реагенты	Химическая формула основного вещества
Известь строительная, воздушная, кальцинированная (оксид кальция)	CaO
Едкий натр технический (гидроксид натрия)	$NaOH$
Сода кальцинированная техническая (карбонат натрия)	Na_2CO_3
Кислота серная техническая	H_2SO_4
Кислота соляная техническая	HCl
Тринатрийфосфат технический (ортофосфат натрия, гидрат)	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$
Гексаметафосфат натрия технический	$(NaPO_3)_6$
Натрий кремнефтористый технический (кремнефторид натрия)	Na_2SiF_6
Натрий фтористый технический (фторид натрия)	NaF
Аммоний кремнефтористый технический (кремнефторид аммония)	$(NH_4)_2SiF_6$
Аммоний фтористый (фторид аммония)	NH_4F
Окись алюминия активная (оксид алюминия)	Al_2O_3
Соль поваренная (хлорид натрия)	$NaCl$
Катиониты	
сульфоуголь	—
КУ-1	—
КУ-2	—
Аниониты	
АН-2Ф	—
ЭДЭ-10П	—
АВ-17	—
Гидразин-гидрат	$N_2H_4 \cdot H_2O$

* Для жидких веществ плотность приводится в тоннах на кубический метр (т/м³).
** Насыпная масса сухого (в числителе) и набухшего (в знаменателе) вещества.

6.2. АНАЛИЗ ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ ОБРАБОТКЕ ВОДЫ РЕАГЕНТОВ

6.2.1. Методы анализа солей алюминия и железа, применяемых

6.2.1.1. Методы анализа солей алюминия (ГОСТ 5155—74 и ГОСТ 12966—75)

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Содержание оксида алюминия	Аммиак водный 1 : 3; 0,1%-ный раствор метилового оранжевого; 0,5%-ный раствор ксиленоло-	Мерные колбы на 1 л и 250 мл; пипетки на 10, 25 и 50 мл; бюретка на

Продолжение

ГОСТ	Насыпная масса, г/м³	Назначение при обработке воды
9179—59	1,0	Подщелачивание воды. Устранение карбонатной и магнезиальной жесткости воды
2263—59	1,5	Регенерация анионитовых фильтров
5100—73	0,9—1,2	Подщелачивание воды
10689—70		Устранение некарбонатной жесткости. Регенерация анионитовых фильтров
2184—67	1,84 *	Стабилизационная обработка воды. Регенерация Н-катионитовых фильтров
857—69	1,2 *	То же
1382—69		
201—58	0,80	Стабилизационная обработка воды. Доумягчение воды перед котельными установками
МРТУ 6085—64	1,26	Стабилизационная обработка воды. Предотвращение выпадания осадка гидроксида железа
ТУ 14/0769-64, 87—66	1,5	Фторирование воды
2871—67	0,95—1,0	» »
10129—62	1,0	» »
ЦМРТУ 3437—53	1,0	» »
8136—56	0,40—0,75	Обесфторивание воды
13830—67	0,75—1,2	Регенерация Na-катионитовых фильтров
5996—51	0,70/0,55 **	Умягчение и опреснение воды
ХТУ 107—58	0,74/0,44 **	» » » »
МРТУ 605903—65	0,71/0,55 **	» » » »
СТУ 492518—61	0,60/0,40 **	» » » »
492961—61	0,63/0,40 **	» » » »
МРТУ 605866—65	0,74/0,40 **	» » » »
10729—64	1,02 *	Обескислороживание воды

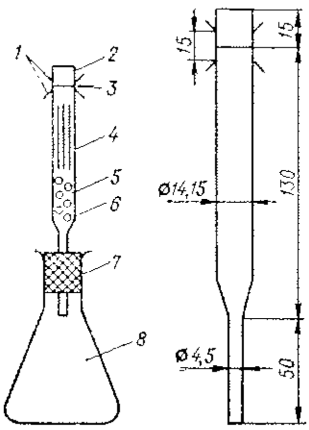
в качестве коагулянтов

Методика	Расчет
Отвешивают на аналитических весах 7,5 г анализируемой соли, используя часовое стекло; переносят в мерную колбу на 250 мл,	$X_1 = \frac{(V - V_1)0{,}002549 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 10} - X_2 \cdot 0{,}6384,$

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
	вого оранжевого; 0,1 н. раствор серной кислоты; 0,1 М раствор уксусной кислоты; ацетат натрия; 0,05 М раствор нитрата цинка; 0,05 М раствор трилона Б; вода дистиллированная; буферный раствор с pH 5,7—5,8 (приготовляют, растворяя 55 г ацетата натрия в мерной колбе и доводя объем до 1 л; к полученному раствору добавляют 250 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты). Фильтры средней плотности	25 мл; колба плоскодонная на 250 мл и конические на 250 мл; часовое стекло; воронка химическая. Плитка электрическая; весы аналитические
Содержание железа в пересчете на Fe_2O_3	Железо (III)-аммонийсульфат (железо-аммиачные квасцы): раствор *А*, содержащий в 1 мл 1 мг железа, и раствор *Б*, содержащий в 1 мл 0,01 мг железа (приготовляется разбавлением раствора *А* 0,01 н. раствором серной кислоты); 10%-ный раствор гидроксиламина солянокислого; 20%-ный раствор ацетата натрия; 0,2%-ный раствор *о*-фенантролина; 0,01 н. раствор серной кислоты; вода дистиллированная	Мерные колбы на 100 мл; пипетки градуированные на 5 мл; пипетки на 2, 5 и 10 мл; бюретка на 25 мл. Фотоэлектроколориметр; фиолетовый светофильтр (λ= 400—450 нм); кювета с толщиной слоя 50 мм
Содержание свободной серной кислоты	3%-ный раствор перекиси водорода; 0,1 н. раствор серной кислоты; 0,1 н. раствор соляной кислоты; 2 н. раствор хлорида магния, нейтрализованный соляной кислотой по мети-	Пипетки на 5, 25 и 50 мл; бюретки на 25 мл; коническая колба на 250 мл

Продолжение

Методика	Расчет
смывая навеску через воронку 150 мл воды, нагретой до 60—70° С. Раствор охлаждают, доводят до метки и фильтруют в сухую колбу через два складчатых фильтра (белая лента), отбрасывая первые 10—15 мл фильтрата. Отмеривают 10 мл фильтрата *(А)* в коническую колбу, подкисляют серной кислотой по метиловому оранжевому, добавляют 25 мл раствора трилона Б и нейтрализуют аммиаком до перехода цвета раствора в желтый. Смесь кипятят 2—3 мин, охлаждают, приливают 50 мл буферного раствора, добавляют 4 капли раствора ксиленолового оранжевого и титруют избыток трилона Б раствором нитрата цинка до перехода лимонно-желтой окраски анализируемого раствора в розово-фиолетовую	где X_1 — содержание Al_2O_3, %; V — объем взятого 0,05 *М* раствора трилона Б, мл; V_1—объем израсходованного на титрование 0,05 *М* раствора нитрата цинка, мл; m — масса навески, г; 0,002 549 — количество Al_2O_3, соответствующее 1 мл 0,05 *М* раствора трилона Б, г; X_2 — содержание Fe_2O_3 (см. ниже); 0,6384 — коэффициент пересчета Fe_2O_3 на Al_2O_3
Отмеривают 10 мл фильтрата *(А)* в мерную колбу на 100 мл, добавляют 2 мл серной кислоты, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают (для продукта высшего и первого сорта такую операцию предварительного разбавления не проводят). Из полученного раствора отмеривают 5 мл в мерную колбу на 100 мл, добавляют поочередно 4 мл раствора солянокислого гидроксиламина, 4 мл раствора ацетата натрия и 4 мл раствора *о*-фенантролина, тщательно перемешивая каждый раз содержимое колбы; доводят до метки и снова перемешивают. Контрольную пробу готовят аналогично без добавления анализируемого раствора. Оптическую плотность смеси по отношению к контрольному раствору определяют на фотоэлектроколориметре. Для построения градуировочного графика приготовляют аналогично образцовые смеси, приливая в мерные колбы на 100 мл из бюретки 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 и 10 мл раствора *Б*; раствор сравнения готовят из тех же реагентов, но без добавления раствора *Б*	$X_2=\dfrac{a\cdot 1{,}4297\cdot 250\cdot 100\cdot 100}{m\cdot 10\cdot 5\cdot 1000}$, где X_2 — содержание железа в пересчете на Fe_2O_3, %; a — количество железа, найденное по градуировочному графику на основании измерения оптической плотности, г; 1,4297 — коэффициент пересчета Fe на Fe_2O_3; m расшифровано выше
Отмеривают 50 мл фильтрата *(А)* в коническую колбу на 250 мл, добавляют 4—5 капель перекиси водорода и выдерживают 3—4 мин. Отмеривают пипетками и приливают в колбу 5 мл раствора серной кислоты, 25 мл раствора оксалата калия, 25 мл раствора хлорида магния и 6 капель раствора	$X_3=\dfrac{(V-V_1)\,0{,}0049\cdot 250\cdot 100}{m\cdot 50}$, где X_3 — содержание свободной серной кислоты, %; V — объем 0,1 н. раствора гидроксида натрия, израсходованного на титро-

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
	ловому красному; 0,2%-ный спиртовой раствор метилового красного; 0,1 н. раствор гидроксида натрия; 2 н. раствор оксалата калия, нейтрализованный; вода дистиллированная	
Содержание мышьяка  Рис. 6.1. Прибор для определения содержания мышьяка: *1* — стеклянные крючки; *2* — отрезок трубки; *3* — бромнортутная бумага; *4* и *5* — полоски бумаги и тампон из ваты, пропитанные раствором ацетата свинца; *6* — стеклянная трубка; *7* — резиновая пробка; *8* — коническая колба.	Раствор, содержащий в 1 мл 0,001 мг мышьяка, свежеприготовленный из оксида мышьяка (III); 10%-ный раствор хлорида олова (II) в 15%-ном растворе соляной кислоты; раствор серной кислоты 1 : 4; цинк металлический гранулированный; бумага и вата, пропитанные 5%-ным раствором ацетата свинца; бумага бромнортутная (ГОСТ 4517—65); вода дистиллированная	Пипетки градуированные на 1 и 10 мл; пипетки на 10 и 20 мл. Технические весы; прибор (рис. 6.1), состоящий из конической колбы на 250 мл и насадки, укрепленной в резиновой пробке. Перед измерениями в нижнюю часть насадки помещают ватный тампон, а над ним полоски бумаги, пропитанные раствором ацетата свинца. Квадратики (15×15 мм) бромнортутной бумаги помещают в срезе насадки и закрепляют резинками на крючках
Содержание нерастворимого в воде остатка	10%-ный раствор хлорида бария; вода дистиллированная. Беззольные фильтры (белая лента)	Воронка химическая; колба плоскодонная на 250 мл; стакан химический на 150 мл; ти-

Продолжение

Методика	Расчет
метилового красного. Медленно, при интенсивном взбалтывании титруют раствором гидроксида натрия до перехода розовой окраски смеси в желтую. Аналогично проводят контрольный опыт (без анализируемого раствора). Предварительную нейтрализацию раствора оксалата калия проводят следующим образом: к 25 мл 2 н. раствора оксалата калия добавляют 25 мл нейтрализованного 2 н. раствора хлорида магния, 2 капли раствора метилового красного и титруют 0,1 н. раствором серной кислоты до перехода окраски	вание анализируемого раствора, мл; V_1 — то же в контрольном опыте; 0,0049 — количество H_2SO_4, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора NaOH, г; m расшифровано выше
Отмеривают 10 мл фильтрата (*А*) в колбу прибора, добавляют 10 мл воды, 20 мл раствора серной кислоты, 0,5 мл раствора хлорида олова (II), перемешивают; быстро всыпают 5 г цинка и сразу закрывают пробкой с насадкой. Вращательным движением перемешивают и оставляют на 1,5 ч. Окраску бромнортутной бумаги из колбы с анализируемым раствором сравнивают с окраской бумаги из колбы с образцовым раствором, который готовят аналогично, но вместо фильтрата берут 9 мл раствора, содержащего 0,01 г мышьяка в 1 мл. Интенсивность окраски бумажки из колбы с анализируемым раствором должна быть меньше, чем интенсивность окраски бумажки из колбы с образцовым раствором (≤ 0,003%)	—
Отвешивают на аналитических весах 2,5 г анализируемого продукта на часовом стекле. Смывают горячей водой в химический стакан и после растворения фильтруют через беззольный фильтр. Промывают горячей водой до отсутствия в промывных во-	$$X_4 = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$ где X_4 — содержание нерастворимого в воде остатка, %; m_1 — масса прокаленного до постоян-

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
		гель фарфоровый; часовые стекло; пробирка. Весы аналитические; сушильный шкаф; муфельная печь; эксикатор

6.2.1.2. Методы анализа солей железа (ГОСТ 6981—75 и ГОСТ 11159—65)

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Анализ купороса железного (сульфата железа (II))		
Содержание закисного сернокислого железа (сульфата железа (II))	Раствор серной кислоты 1 : 4; 0,1 н. раствор перманганата калия; вода дистиллированная	Цилиндр мерный на 100 мл; бюретка на 25 мл; колбы конические на 250 мл; часовое стекло; химическая воронка. Аналитические весы
Содержание свободной серной кислоты	0,1 н. раствор гидроксида натрия; 1%-ный раствор метилового оранжевого; вода дистиллированная. Фильтры (белая лента)	Мерные колбы на 250 и 500 мл; бюретка на 25 мл; химический стакан на 400 мл; колба коническая на 500 мл; химическая воронка. Технические весы
Содержание нерастворимого остатка	Раствор серной кислоты 1 : 100; вода дистиллированная. Фильтры (белая лента)	Цилиндр мерный на 100 мл; стакан химический на 150 мл; воронка химическая; колба плоскодонная на 250 мл. Аналитические весы; часовое стекло; сушильный шкаф; эксикатор

Продолжение

Методика	Расчет
дах сульфатных ионов (проба с хлоридом бария). Фильтр с осадком высушивают, сжигают, прокаливают при 950—1000° С и взвешивают	ной массы осадка, г; m — масса навески, г

Методика	Расчет
Отвешивают на аналитических весах около 1 г анализируемого продукта на часовом стекле; навеску смывают через воронку в коническую колбу 50 мл прокипяченной и охлажденной воды; добавляют 30 мл раствора серной кислоты и титруют раствором перманганата калия до появления устойчивой в течение 0,5—1 мин розовой окраски	$X_1 = \frac{V \cdot 0{,}01519 \cdot 100}{m}$, где X_1 — содержание закисного железа (железа (II)), %; V — количество израсходованного 0,1 н. раствора перманганата калия, мл; 0,01519 — количество $FeSO_4$, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора $KMnO_4$, г; m — масса навески, г
Отвешивают на технических весах 20 г анализируемого продукта, растворяют в химическом стакане в 250 мл прокипяченной и охлажденной воды; раствор переносят в мерную колбу на 500 мл и доводят водой объем до метки. Отфильтровывают часть раствора в мерную колбу на 250 мл, переливают его в коническую колбу на 500 мл и, добавив несколько капель метилового оранжевого, титруют раствором гидроксида натрия	$X_2 = \frac{V \cdot 0{,}0049 \cdot 500 \cdot 100}{m_1 \cdot 250}$, где X_2 — содержание свободной серной кислоты, %; V — количество израсходованного 0,1 н. раствора гидроксида натрия, мл; 0,0049 — количество H_2SO_4, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора $NaOH$, г; m расшифровано выше
Отвешивают на аналитических весах 10 г анализируемого продукта на часовом стекле, растворяют в химическом стакане в 100 мл разбавленной серной кислоты. Фильтруют через предварительно высушенный при 100° С и взвешенный фильтр, промывают 8—10 раз разбавленной серной кислотой и 8—10 раз водой. Фильтр с остатком сушат до постоянной массы при 100° С и взвешивают	$X_3 = \frac{m_1 \cdot 100}{m}$, где X_3 — содержание нерастворимого остатка, %; m_1 — масса высушенного остатка, г; m расшифровано выше

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Анализ железа хлорного (хлорида железа (III))		
Содержание нерастворимых в воде примесей	Раствор нитрата серебра; вода дистиллированная. Фильтры (белая лента)	Мерная колба на 250 мл; цилиндр мерный на 100 мл; стакан химический на 300 мл; воронка химическая; бюксы, пробирки. Аналитические весы; сушильный шкаф; эксикатор
Содержание хлорного железа (хлорида железа (III))	15%-ный раствор иодида калия; 10%-ный раствор соляной кислоты; 0,1 н. раствор тиосульфата натрия; 1%-ный раствор крахмала; гидрокарбонат натрия; вода дистиллированная	Пипетки на 3, 5, 10, 25 мл; коническая колба на 300 мл с притертой пробкой; бюретка на 25 мл
Содержание хлористого железа (хлорида железа (II))	Раствор серной кислоты 1 : 4; ортофосфорная кислота пл. 1,7 г/см^3; 0,1 н. раствор перманганата калия; гидрокарбонат натрия	Пипетки на 3, 10 и 50 мл; бюретка на 25 мл; конические колбочки на 100 мл; шпатель
Содержание мышьяка	Определение мышьяка проводят по ГОСТ 5154—74	

6.2.2. Методы контроля приготовления растворов флокулянтов

6.2.2.1. Аналитический контроль растворов жидкого стекла и активной кремне-

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Анализ жидкого стекла		
Содержание Na_2O	0,1 н. раствор соляной кислоты; 0,1%-ный раствор	Конические колбы на 100 мл; капельница для

Продолжение

Методика	Расчет
Отвешивают в бюксе на аналитических весах около 3 г анализируемого продукта (по разности). Навеску высыпают в химический стакан, содержащий 100 мл воды; раствор фильтруют через предварительно просушенный при 100—105° С и взвешенный фильтр в мерную колбу на 250 мл. Промывают водой до отсутствия в ней ионов хлора (проба с нитратом серебра). Фильтр с осадком сушат до постоянной массы при 100—105° С. Фильтрат *(А)* с промывными водами доводят в мерной колбе до метки	$X_1 = \frac{m_1 \cdot 100}{m}$, где X_1 — содержание нерастворимых в воде примесей, %; m_1 — масса остатка на фильтре, г; m расшифровано выше
Отмеривают 25 мл фильтрата *(А)* в коническую колбу с притертой пробкой, добавляют 0,5 г гидрокарбоната натрия и 5 мл раствора соляной кислоты. После растворения гидрокарбоната натрия приливают 10 мл раствора йодида калия, закрывают притертой пробкой, перемешивают и выдерживают 5 мин в темном месте. Титруют раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце 2—3 мл раствора крахмала	$X_2 = \frac{V \cdot 0{,}01622 \cdot 250 \cdot 100}{25 \cdot m}$, где X_2 — содержание $FeCl_3$, %; V — количество 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, мл; m — масса навески, г; 0,01622 — количество $FeCl_3$, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, г
Отмеривают 50 мл фильтрата *(А)* в коническую колбочку, добавляют 10 мл раствора серной кислоты и 2—3 мл фосфорной кислоты; смесь титруют раствором перманганата калия до неисчезающего розового окрашивания. При титровании периодически всыпают в колбочку на кончике шпателя гидрокарбонат натрия	$X_3 = \frac{V \cdot 0{,}001268 \cdot 250 \cdot 100}{50 \cdot m}$, где X_3 — содержание $FeCl_2$, %; V — количество 0,1 н. раствора перманганата калия, мл; 0,001268 — количество $FeCl_2$, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора $KMnO_4$, г; m расшифровано выше

и ГОСТ 12966—75 (см. п. 6.2.1.1)

кислоты (АК) (по методикам, разработанным ИКХХВ АН УССР)

Методика	Расчет
Берут навески жидкого стекла до 1 г в конических колбах (точность 0,0001 г), раз-	$X_1 = \frac{0{,}0031 \cdot V}{m} 100$,

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
	фенолфталеина в 60%-ном спирте; дистиллированная вода	индикатора; бюретка с краном. Аналитические весы
Содержание SiO_2	Концентрированная соляная кислота пл. 1,19; раствор соляной кислоты 1:1 пл. 1,12; 1%-ный раствор соляной кислоты; 0,1%-ный раствор фенолфталеина в 60%-ном спирте; 10%-ный раствор роданида аммония; дистиллированная вода. Беззольные фильтры	Фарфоровые чашки; фарфоровые тигли; воронки; капельницы. Аналитические весы; водяная баня; муфельная печь
Плотность	Дистиллированная вода	Ареометр (короткий) с пределами измерения 1,3—1,5 г/см³; цилиндр; мерная колба на 25 мл с широким горлом. Аналитические весы

Анализ рабочих растворов АК

При анализе рабочих растворов АК отбираются пробы объемом по 10 мл, и про-

Примечание: При экспресс-анализе определение SiO_2 заменяется вычислением его по Na_2O и плотности.

6.2.2.2. Аналитический контроль растворов полиакриламида (ПАА) (по методи-

Метод	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Определение содержания твердого ПАА в 8%-ном геле		
Метод выделения полимера спиртом или ацетоном	Спирт или ацетон. Фильтровальная бумага	Стаканы химические на 400 мл; бюксы или часовые стекла. Лабораторная мешалка; сушильный шкаф; аналитические весы

Продолжение

Методика	Расчет
бавляют 10 мл дистиллированной воды и титруют раствором соляной кислоты до исчезновения розовой окраски фенолфталеина	где X_1 — содержание Na_2O, %; V — количество израсходованной кислоты, мл; m — количество взятого жидкого стекла, г; 0,0031 — количество Na_2O, соответствующее 1 мл 0,1 н. HCl
Навеску около 10 г жидкого стекла (точность 0,0001 г) переносят в фарфоровую чашку; смывание дистиллированной водой продолжают до исчезновения розовой окраски по фенолфталеину. Разбавленный раствор упаривают до густой консистенции на водяной бане, обрабатывают концентрированной соляной кислотой и выпаривают досуха в вытяжном шкафу (повторяют 2—3 раза). Сухой остаток охлаждают, добавляют 10 мл соляной кислоты (1 : 1), образующуюся смесь переносят на беззольный фильтр и промывают 1%-ным раствором соляной кислоты до исчезновения реакции на железо (с раствором роданида аммония). Фильтр с осадком высушивают, сжигают и прокаливают в тигле до постоянной массы	$X_2 = \dfrac{m_1}{m} 100,$ где X_2 — содержание SiO_2, %; m_1 — масса прокаленного осадка, г; m — масса навески, г
Определяют плотность, погружая ареометр в раствор жидкого стекла, налитый в цилиндр. Взвешивают мерную колбу вначале пустую (A), затем заполненную дистиллированной водой до метки (B); а затем высушенную и заполненную до метки раствором жидкого стекла (C)	Плотность раствора $\rho = \dfrac{C - A}{B - A}$

изводятся те же определения, что и при анализе жидкого стекла

содержания (точность ±2,5%) по графику (рис. 6.2) на основании результатов определения

кам, разработанным АКХ РСФСР)

Методика	Расчет
В 200 мл растворителя вносят 25 г геля, интенсивно перемешивают 5 мин. Образовавшиеся нити полимера отжимают между листами фильтровальной бумаги, сушат при 102° С и взвешивают	Твердый продукт, выделенный из аммиачного ПАА, обычно содержит некоторое количество $(NH_4)_2SO_4$

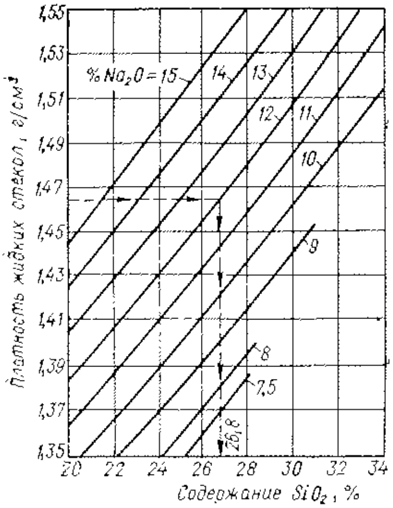


Рис. 6.2. Номограмма для определения содержания SiO_2 в жидких стеклах по их плотности и содержанию Na_2O.

Метод	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Метод, основанный на определении углерода органических веществ	—	Прибор для определения углерода органических веществ
Метод, основанный на измерении коэффициента преломления света	—	Рефрактометр
Определение концентрации рабочих растворов ПАА		
Метод гидролиза амидных групп и определения выделившегося аммиака	50%-ный раствор гидроксида натрия; 0,1 н. раствор серной кислоты; 0,1 н. раствор щелочи; смешанный индикатор (метиловый красный и метиловый голубой); дистиллированная вода	Реакционная круглодонная колба на 200 мл; каплеуловитель; холодильник длиной 200 мм; приемная коническая колба на 200 мл; бюретка на 25 мл. Электроплитка

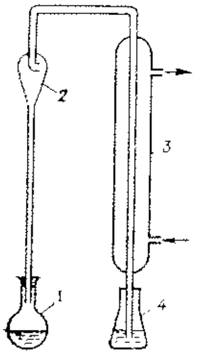


Рис. 6.4. Установка для проведения гидролиза амидных групп полиакриламида и отгонки образующегося аммиака:

1 — реакционная колба; 2 — каплеуловитель; 3 — холодильник; 4 — приемная колба.

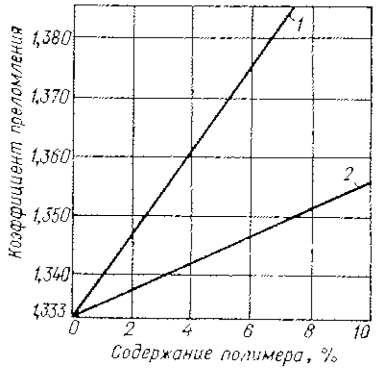


Рис. 6.3. Зависимость коэффициента преломления геля полиакриламида (ПАА) от содержания в нем полимера:
1 — аммиачный ПАА; 2 — известковый ПАА.

Продолжение

Методика	Расчет
Уточнение количества полимера в случае аммиачного ПАА можно произвести путем определения содержания углерода органических веществ	—
Определяют с помощью рефрактометра коэффициент преломления геля ПАА	По графику, представленному на рис. 6.3, определяют содержание полимера
В реакционную колбу наливают анализируемый раствор, содержащий 60—80 мг полимера, 30 мл 50%-ного раствора NaOH и дистиллированную воду до общего объема около 80 мл. В приемную колбу наливают 25—30 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4. Собирают установку по рис. 6.4, пробу кипятят 35—40 мин до уменьшения объема на $^2/_3$. Избыток кислоты оттитровывают 0,1 н. раствором щелочи по смешанному индикатору	Концентрацию $C_п$, %, определяют по формуле $$C_п = \frac{71\,(a-b)}{V \cdot 100 \cdot 0{,}88},$$ где a, b — объемы соответственно кислоты и щелочи, мл; 71 — молекулярная масса акриламида; V — объем раствора, взятого для анализа, мл; 0,88 — доля амидных групп в полимере. Если доля амидных групп неизвестна, то, зная содержание полимера $П$ и азота $N_{т.п}$ в техническом продукте, находят $$C_п = \frac{N_р}{N_{т.п}}\,П,$$ где $N_р = \frac{(a-b) \cdot 14}{V \cdot 100}$

6.2.3. Методы анализа подщелачивающих веществ

6.2.3.1. Методы анализа щелочей (ГОСТ 2263—71 и ГОСТ 9179—70)

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Методы анализа едкого натра (гидроксида натрия)		
Приготовление анализируемых растворов		
раствор *А* (для твердого продукта)	Вода дистиллированная	Стаканчики для взвешивания; мерные колбы на 500 мл; воронка химическая; мерный цилиндр на 25 мл. Технохимические весы
раствор *Б* (для жидкого продукта)	» »	То же
раствор *В*	Вода дистиллированная, не содержащая CO_2	Стаканчики для взвешивания; мерные колбы на 500 мл; воронка химическая; мерный цилиндр на 25 мл. Технохимические весы
Содержание едкого натра (гидроксида натрия)	1 н. раствор соляной кислоты; 1%-ный раствор фенолфталеина в 60%-ном спирте; 10%-ный раствор хлорида бария; вода дистиллированная, не содержащая CO_2	Пипетки на 20 и 25 мл; бюретка на 50 мл; конические колбы на 250 мл с резиновыми пробками
Содержание углекислого натрия (карбоната натрия)	1 и 0,1 н. растворы соляной кислоты; 1%-ный раствор фенолфталеина в 60%-ном спирте; 0,1%-ный раствор метилового оранжевого; 10%-ный раствор хлорида бария; вода дистиллированная, не содержащая CO_2	Пипетки на 10 и 15 мл; бюретки на 50 мл; конические колбы на 250 мл

Методика	Расчет
Удаляют верхний выветрившийся слой с кусковой пробы товарного продукта, отвешивают около 20 г, переводят в мерную колбу на 500 мл, смывая водой через воронку, охлаждают до комнатной температуры и доводят водой до метки	—
Отбирают 25 мл жидкого продукта во взвешенный стаканчик, взвешивают, переводят в мерную колбу на 500 мл, смывая через воронку 300—400 мл воды, охлаждают до комнатной температуры и доводят до метки	—
Твердый товарный продукт или раствор отвешивают в количестве, соответствующем 100 г 100%-ного гидроксида натрия, переводят в мерную колбу, охлаждают и доводят объем до метки, перемешивают и выливают в полиэтиленовую посуду. 5 мл полученного раствора содержат 1 г гидроксида натрия	Навеска гидроксида натрия $$m = \frac{100 \cdot 100}{X_1},$$ где X_1 — содержание NaOH, % (см. ниже)
Отмеривают в коническую колбу 25 мл раствора *А* или *Б*, добавляют 25 мл раствора хлорида бария, закрывают колбу пробкой, встряхивают и оставляют на 5 мин, затем приливают 2—3 капли раствора фенолфталеина и титруют соляной кислотой до обесцвечивания	$$X_1 = \frac{V_1 \cdot 0{,}04 \cdot 500 \cdot 100}{m \cdot 25},$$ где X_1 — содержание гидроксида натрия, %; V_1 — объем 1 н. раствора соляной кислоты, мл; m — масса навески, взятой для приготовления растворов *А* и *Б*, г; 0,04 — количество NaOH, соответствующее 1 мл 1 н. раствора HCl
Отмеривают в коническую колбу 10 мл раствора *В* и 15 мл раствора хлорида бария, прибавляют 2—3 капли раствора фенолфталеина и через 3 мин титруют 1 н. раствором соляной кислоты до обесцвечивания. Аналогично титруют пробу, но приливают на 1 мл меньше 1 н. раствора соляной кислоты. Затем дотитровывают 0,1 н. раствором соляной кислоты до обесцвечивания, отмечают его расход, добавляют 2—3 капли раствора метилового оранжевого и продолжают титрование до перехода окраски в слабо-розовую; определяют расход кислоты на титрование по метиловому оранжевому	$$X_2 = \frac{V_2 \cdot 0{,}0053 \cdot 100}{2},$$ где X_2 — содержание Na_2CO_3, %; V_2 — объем 0,1 н. раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование по метиловому оранжевому, мл; 0,0053 — количество Na_2CO_3, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора HCl, г; 2 — количество NaOH в 10 мл раствора *В*, г

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Содержание хлористого натрия (хлорида натрия)	Кислота азотная, х. ч.; 10%-ный раствор нитропруссида натрия; 0,1 и 0,01 н. растворы нитрата ртути (II); 1%-ный раствор фенолфталеина в 60%-ном спирте; вода дистиллированная	То же
Содержание железа	10%-ный раствор сульфосалициловой кислоты; 25%-ный раствор соляной кислоты; аммиак водный; вода дистиллированная; рабочий раствор (свежеприготовленный), содержащий в 1 мл 0,01 мг Fe (см. п. 6.2.1.1); бумага лакмусовая	Колбы мерные на 50 мл; пипетка градуированная на 5 мл; пипетки на 1, 2, 5, 10 и 20 мл. Фотоэлектроколориметр; кювета толщиной 50 мм; фиолетовый светофильтр ($\lambda = 400—430$ нм)
Методы анализа извести (оксида кальция)		
Суммарное содержание активных CaO и MgO при количестве MgO до 5%	1 н. раствор соляной кислоты; 1%-ный раствор фенолфталеина в 60%-ном спирте; вода дистиллированная. Стеклянные бусы или оплавленные стеклянные палочки длиной 5—7 мм	Ступка фарфоровая или агатовая; часовое стекло; воронка химическая; колбы конические; бюретка на 25 мл. Плитка электрическая; аналитические весы

Продолжение

Методика	Расчет
Отмеривают в коническую колбу 10 мл раствора *В* (для товарного продукта марок ТР и РР) или 50 мл растворов *А* и *Б* (для других марок), добавляют 2—3 капли раствора фенолфталеина, нейтрализуют азотной кислотой и приливают ее еще 1—2 капли. Прибавляют 6—8 капель раствора нитропруссида натрия и титруют 0,01 н. раствором нитрата ртути для товарных марок ТР и РР или 0,1 н. раствором для других марок до появления неисчезающей мути. Параллельно проводят контрольный опыт, отмеривая вместо пробы 10 или 50 мл дистиллированной воды и добавляя реактивы в таких же количествах, как при анализе пробы	$X'_3 = \frac{(V_3 - V_4) \cdot 0{,}0005846 \cdot 100}{2}$; $X''_3 = \frac{(V_3 - V_4) \cdot 0{,}005846 \cdot 100 \times 100 \cdot 500}{m \cdot 50 \cdot X_1}$, где X'_3 и X''_3 — содержание NaCl в товарных продуктах ТР и РР или других марок, %; $(V_3 - V_4)$ — разность объемов растворов нитрата ртути (0,01 или 0,1 н.), израсходованных на титрование анализируемой пробы и в контрольном опыте, мл; 0,0005846 и 0,005846 — количества NaCl, соответствующие 1 мл 0,01 и 0,1 н. растворов $Hg(NO_3)_2$, г; *m* расшифровано выше
Отмеривают в мерную колбу на 50 мл раствор *В* — 5 мл для товарного продукта марок ТР и РР или разбавленный (5 мл и 100 мл) раствор *В* — 2 мл для марок ТД-1 и РХ-2 и 10 мл — для других марок; добавляют 20 мл воды и осторожно нейтрализуют соляной кислотой (проба выносится палочкой на лакмусовую бумагу). Прибавляют 1 мл избытка кислоты и 2 мл раствора сульфосалициловой кислоты, перемешивают, добавляют 5 мл раствора аммиака, доводят объем до метки водой, вновь перемешивают и через 10 мин определяют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре по отношению к контрольному раствору без анализируемых проб. Калибровочный график строят, используя те же реактивы и рабочий раствор, содержащий в 1 мл 0,01 мг Fe (см. п. 6.2.1.1)	$X'_4 = \frac{a \cdot 100}{1 \cdot 1000} 1{,}43$; $X''_4 = \frac{a \cdot 100 \cdot 100}{V_5 \cdot 1 \cdot 100}$, где X'_4 и X''_4 — содержание Fe в пересчете на Fe_2O_3 соответственно в продуктах ТР и РР и других марок, %; *а* — количество Fe, найденное по калибровочному графику, мг; V_5 — объем растворов *А* и *Б*, взятых для определения, мл; 1 — количество NaOH в 5 мл раствора *Б*, г; 1,43 — коэффициент пересчета Fe на Fe_2O_3
Отбирают 4—5 г извести и растирают в течение 5 мин в фарфоровой или агатовой ступке. Отвешивают на аналитических весах около 1 г пробы, переводят в коническую колбу на 250 мл, смывая через воронку дистиллированной водой (150 мл), добавляют 15—20 стеклянных бусин, закрывают воронкой или часовым стеклом и нагревают в течение 5 мин, не доводя до кипения. Смывают стенки колбы и воронку (часовое стекло) кипяченой дистиллированной водой,	$X = \frac{V \cdot 0{,}02804K \cdot 100}{m}$, где *X* — содержание CaO+MgO, %; *V* — объем соляной кислоты, мл; *K* — поправка к титру кислоты (1 н.); 0,02804 — количество CaO, соответствующее 1 мл 1 н. HCl, г; *m* — масса навески, г. Для гидратной извести

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Тонкость помола порошкообразной извести	—	Технохимические весы; набор сит № 02 и 008 по ГОСТ 3584—53; сушильный шкаф
Влажность гидратной извести	—	Стакан для взвешивания; воронка. Технохимические весы; сушильный шкаф; эксикатор
Время гашения извести	Вода дистиллированная	Сосуд Дьюара вместимостью 0,5 л, помещенный в оболочку, заполненную термоизоляцией. Термометр со шкалой до 150° С; секундомер; технохимические весы
Содержание непогасившихся зерен	» »	Чашка фарфоровая диаметром 25 см; шпатель металлический. Весы технические и технохимические; сито с сеткой № 063; сушильный шкаф

6.2.3.2. Методы анализа карбонатных солей [ГОСТ 5100—73 и ГОСТ 10689—70]

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Методы анализа соды кальцинированной (карбоната		
Содержание Na_2CO_3 (общая щелочность)	0,5—1,0 н. раствор соляной кислоты; 0,1%-ный раствор метилового оран-	Часовое стекло; воронка химическая; колба кони-

Продолжение

Методика	Расчет
приливают 2—3 капли раствора фенолфталеина и титруют соляной кислотой; титрование закончено, если в течение 5 мин содержимое колбы остается бесцветным	$X = \frac{V \cdot 0{,}02804 \cdot K \cdot 100}{m(100 - W)}$, где W — влажность извести, %
Отвешивают 50 г пробы, предварительно высушенной до постоянной массы при 105—110° С; просеивают через сита с сетками № 02 и 008	Остаток на сите в граммах, умноженный на 2, соответствует содержанию в извести зерен данной крупности в %
Отвешивают в стакан для взвешивания 10 г товарного продукта, сушат в сушильном шкафу при 105—110° С, помещая стакан под воронку. Первое взвешивание при высушивании производят через 2 ч, повторные — до постоянной массы — через 40 мин. Перед взвешиванием стакан с навеской охлаждают в эксикаторе около 20 мин	$W = \frac{m - m_1}{m} 100$, где W — влажность извести, %; m — масса взятой навески, г; m_1 — масса навески после окончания высушивания, г
Отвешивают 10 г товарного продукта, высыпают в сосуд Дьюара, приливают 20 мл воды, подогретой до 20° С, закрывают пробкой с термометром так, чтобы ртутный шарик был погружен в смесь (длина нижней части термометра до шкалы должна быть 100—150 мм), и включают секундомер. Отмечают температуру смеси через каждые 30 с до момента, когда она начнет падать	Время гашения принимается равным интервалу с момента включения секундомера до момента начала снижения температуры
Отвешивают 1 кг товарного продукта, добавляя воду, приготовляют тесто и оставляют на 24 ч. Разбавляют тесто водой до консистенции известкового молока и пропускают через сито, промываемое непрерывной струей воды. Остаток на сите высушивают при 105—110° С до постоянной массы и взвешивают	Масса полученного остатка в граммах, деленная на 10, дает содержание непогасившихся зерен в процентах

Методика	Расчет
натрия)	
Отвешивают на аналитических весах 1 г товарного продукта, предварительно высушенного при 105—110° С, смывают навеску в ко-	$X_1 = \frac{V_1 \cdot 0{,}0265 \cdot 1000}{m}$,

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
	живого; вода дистиллированная	ческая на 250 мл; бюретка на 25 мл. Сушильный шкаф; эксикатор; весы аналитические
Содержание железа в пересчете на Fe_2O_3	Железо(III)-аммоний-сульфат (железо-аммиачные квасцы): раствор *А*, содержащий в 1 мл 1 мг железа; раствор *Б*, содержащий в 1 мл 0,01 мг железа (10 мл раствора *А* разбавляют водой до 1 л); соляная кислота с относительной плотностью 1,19; 10%-ный раствор хлорида гидроксиламина; 0,1%-ный раствор α, α'-дипиридила (1 г растворяют в 20 мл 1 н. раствора соляной кислоты и разбавляют до 1 л); 20%-ный раствор ацетата аммония (в охлаждаемый водой стакан вместимостью 1 л наливают 150 мл ледяной уксусной кислоты, осторожно приливают 175 мл раствора аммиака, переливают в мерную колбу и доводят водой до метки; pH раствора должен быть 7,0 ± 0,1, при отклонениях корректируют, добавляя уксусную кислоту или аммиак); вода дистиллированная. Фильтровальная бумага	Мерные колбы на 100, 250 мл и 1 л; пипетки на 2, 10, 20, 25, 50 мл; бюретка на 25 мл; стакан химический на 300 мл; воронка химическая; колба коническая на 250 мл; цилиндр мерный на 250 мл. Весы технохимические; фотоэлектроколориметр с синим светофильтром (λ = 490 нм) и кюветами с толщиной слоя 30 мм; электроплитка
Содержание нерастворимого в воде остатка	Вода дистиллированная	Часовое стекло; стакан химический на 400 мл; тигель фильтрующий ТФ ПОР 10 или ПОР 16 (ГОСТ 9775—69); эксикатор. Сушильный шкаф; аналитические весы

Продолжение

Методика	Расчет
ническую колбу на 250 мл (объем воды около 50 мл), добавляют 1 каплю раствора метилового оранжевого и титруют раствором соляной кислоты до появления розово-оранжевой окраски	где X_1 — общая щелочность в пересчете на Na_2CO_3, %; V_1 — объем 0,5 н. раствора кислоты, мл; m — масса навески, г; 0,0265 — количество Na_2CO_3, соответствующее 1 мл 0,5 н. раствора HCl, г
Отвешивают 25±0,01 г товарного продукта, предварительно высушенного при 105—110° С, смывают навеску в стакан на 250 мл (50—100 мл воды), осторожно (под часовым стеклом) нейтрализуют по лакмусовой бумаге соляной кислотой с относительной плотностью 1,19, добавляют избыток кислоты (2 мл) и кипятят до полного разложения карбонатов. Переводят раствор в мерную колбу на 250 мл, доводят объем до метки водой, перемешивают и фильтруют, отбрасывая первые порции фильтрата. Отмеривают пипеткой от 25 до 50 мл фильтрата в мерную колбу на 100 мл, добавляют в каждую колбу 2 мл раствора хлорида гидроксиламина и перемешивают; через 1 мин приливают 10 мл раствора ацетата аммония, 2 мл раствора α, α'-дипиридила, доводят объем водой до метки и перемешивают. Контрольный раствор приготовляют аналогично, но без добавления анализируемого продукта. Оптическую плотность анализируемой смеси относительно контрольного раствора определяют на фотоэлектроколориметре. Для построения калибровочного графика аналогично приготовляют образцовые смеси, приливая из бюретки в мерные колбы на 100 мл 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 мл раствора *Б* и добавляя в каждую колбу 2 мл 1 н. раствора соляной кислоты и реактивы в последовательности, указанной выше; раствор сравнения содержит те же реактивы, но без раствора *Б*	$X_2 = \frac{a \cdot 250 \cdot 1{,}43 \cdot 100}{m \cdot V_2 \cdot 1000}$, где X_2 — содержание железа в пересчете на Fe_2O_3, %; a — количество железа, найденное по калибровочному графику, г; V_2 — объем анализируемого раствора в смеси для колориметрирования, мл; 1,43 — коэффициент пересчета Fe на Fe_2O_3; m расшифровано выше
Отвешивают на аналитических весах 5 г товарного продукта, предварительно высушенного до постоянной массы при 105—110° С, смывают горячей водой (200 мл) в стакан на 400 мл; раствор фильтруют через предварительно высушенный и взвешенный фильтровальный тигель, промывают 100 мл горячей воды и сушат при 105—110° С до постоянной массы; перед взвешиванием тигель охлаждают в эксикаторе	$X_3 = \frac{m_1 \cdot 100}{m}$, где X_3 — содержание нерастворимого в воде остатка, г; m_1 — масса осадка в фильтровальном тигле, г; m — масса навески, г

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Содержание влаги	—	Бюксы для взвешивания; эксикатор. Сушильный шкаф; аналитические весы
Насыпная масса		Чашка фарфоровая диаметром 25 см. Прибор из жести с цилиндром на 500 мл (см. рис. 6.5)

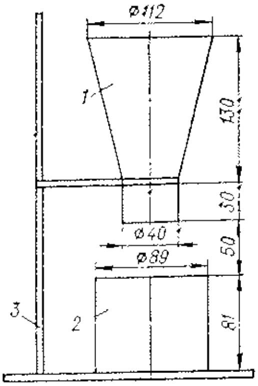


Рис. 6.5. Прибор для определения насыпной массы кальцинированной соды:

1 — жестяная воронка; *2* — жестяной цилиндр вместимостью 500 мл; *3* — штатив.

Методы анализа мела

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Содержание $CaCO_3 + MgCO_3$	Реактивы, приведенные в п. 6.2.3.1	Посуда и приборы, приведенные в п. 6.2.3.1
Содержание нерастворимых в кислоте примесей	Соляная кислота с относительной плотностью 1,19; лакмусовая бумага; дистиллированная вода	Часовое стекло; стакан химический на 400 мл; тигель фарфоровый. Технохимические весы; сушильный шкаф; эксикатор; электроплитка
Содержание железа	См. аналогичное определение для соды кальцини-	
Содержание влаги	То же	
Остаток молотого мела на сите № 02	» »	

Продолжение

Методика	Расчет
Отвешивают в бюксе на аналитических весах 2 г товарного продукта, высушивают при 105—110° С до постоянства массы; перед взвешиванием бюкс охлаждают в эксикаторе	$X_4 = \frac{(m_2 - m_3)\,100}{m}$, где X_4 — содержание влаги, %; m_2 и m_3 — масса бюкса с навеской до и после высушивания, г; m расшифровано выше
Отобранную пробу товарного продукта хорошо перемешивают и пересыпают в фарфоровую чашку, из которой непрерывной струйкой высыпают через жестяную воронку прибора в цилиндр в течение 1 мин. Объем соды должен превышать вместимость жестяного цилиндра; избыток соды удаляют линейкой; цилиндр с известью взвешивают	$X_5 = m \cdot 2$, где X_5 — насыпная масса товарного продукта, кг/л; m — масса товарного продукта, г
Суммарное содержание $CaCO_3$ и $MgCO_3$ находят аналогично определению CaO и MgO в извести (см. п. 6.2.3.1) (перед взвешиванием пробу предварительно сушат при 105—110° С). Возможна обработка пробы мела 1 н. раствором соляной кислоты с обратным оттитровыванием ее избытка раствором гидроксида натрия по фенолфталеину	$X_1 = \frac{V \cdot 0{,}050K \cdot 100}{m}$, где X_1 — содержание карбонатов кальция и магния в пересчете на $CaCO_3$, %; 0,050 — количество $CaCO_3$, соответствующее 1 мл 0,1 н. HCl, г; остальные обозначения расшифрованы в п. 6.2.3.1
Отвешивают 5 г товарного продукта, предварительно высушенного при 105—110° С, смывают навеску водой в стакан (50—100 мл), накрывают часовым стеклом, осторожно растворяют в соляной кислоте, по лакмусу добавляют избыток кислоты (2 мл) и кипятят до полного разложения карбонатов; раствор фильтруют через предварительно взвешенный тигель, промывают горячей водой. Тигель с осадком сушат при 105—110°С и после охлаждения взвешивают	$X_2 = \frac{m_1}{m}\,100$, где X_2 — содержание нерастворимых в кислоте примесей, %; m_1 — масса остатка в тигле, г; m расшифровано выше

рованной (п. 6.2.3.2)

6.2.4. Методы анализа кислот

6.2.4.1. Методы анализа соляной кислоты [ГОСТ 857—69 и ГОСТ 1382—69]

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Содержание хлороводорода	1 н. раствор гидроксида натрия; 0,1%-ный раствор метилового оранжевого; вода дистиллированная	Мерная колба на 250 мл; бюкс; коническая колба на 250 мл; бюретка на 25 мл. Аналитические весы
Содержание железа	Реактивы и материалы, приведенные в п. 6.2.1.1	Посуда и приборы, приведенные в п. 6.2.1.1
Содержание мышьяка	Реактивы, приведенные в п. 6.2.1.1; раствор серной кислоты (1 : 4); серная кислота с относительной плотностью 1,84; азотная кислота с относительной плотностью 1,48; раствор дифениламина	Посуда и приборы, приведенные в п. 6.2.1.1; бюкс для взвешивания; фарфоровая чашка на 50 мл; мерная колба на 500 мл; воронка химическая; пипетка на 5 мл. Технохимические весы; песчаная баня

6.2.4.2. Методы анализа серной кислоты

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Содержание серной кислоты	0,5 н. раствор гидроксида натрия (приготовляют на прокипяченной дистиллированной воде, титр устанавливают по дважды перекристалли-	Колбы мерные на 250 мл; пипетки на 250 мл, бюретка без краника на 50 мл; колбы конические на 250 мл; бюксы, термометр химический.

Методика	Расчет
Отвешивают около 25 г технической соляной кислоты на аналитических весах в предварительно взвешенном бюксе с 10—15 мл воды, количественно переносят в мерную колбу на 250 мл и доводят объем водой до метки (раствор *А*). Отбирают пипеткой 50 мл приготовленного раствора в коническую колбу на 250 мл, добавляют 2—3 капли раствора метилового оранжевого и титруют раствором гидроксида натрия до появления желтого окрашивания (по ГОСТ 857—69 осуществляют непосредственное титрование щелочью навески соляной кислоты —3,5 г)	$X = \frac{V \cdot 0{,}03646 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 50}$, где *X* — содержание хлороводорода, %; *V* — объем 1 н. раствора гидроксида натрия, мл; *m* — масса навески соляной кислоты, г; 0,03646 — количество HCl, соответствующее 1 мл 1 н. раствора NaOH, г
В зависимости от содержания железа отбирают пипеткой в мерную колбу на 100 мл от 5 до 50 мл раствора *В*; остальное описание методики см. в п. 6.2.1.1	—
Отвешивают около 10 г технической соляной кислоты в бюксе, переводят количественно в фарфоровую чашку, в которую предварительно налиты 6 мл концентрированной серной кислоты и 10 мл азотной кислоты; выпаривают смесь на песчаной бане до появления паров серной кислоты, добавляют 10—15 мл воды и продолжают выпаривание, повторяя его по отрицательной реакции на азотную кислоту с дифениламином. Остаток в чашке после охлаждения разбавляют водой и количественно переносят в мерную колбу на 500 мл, доводя объем водой до метки; для анализа отбирают 5 мл раствора в прибор для определения содержания мышьяка (см. п. 6.2.1.1)	См. п. 6.2.1.1

Методика	Расчет
Отвешивают в бюксе 5 г анализируемой кислоты с точностью не менее 0,0002 г, переносят в мерную колбу, в которую предварительно налито 150 мл дистиллированной воды. Раствор охлаждают до 20° С и разбавляют водой до метки. Отбирают пи-	$X = \frac{V \cdot 0{,}02452 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 50}$, где *X* — содержание серной кислоты, %; *V* — объем израсходованного раствора гидрокси-

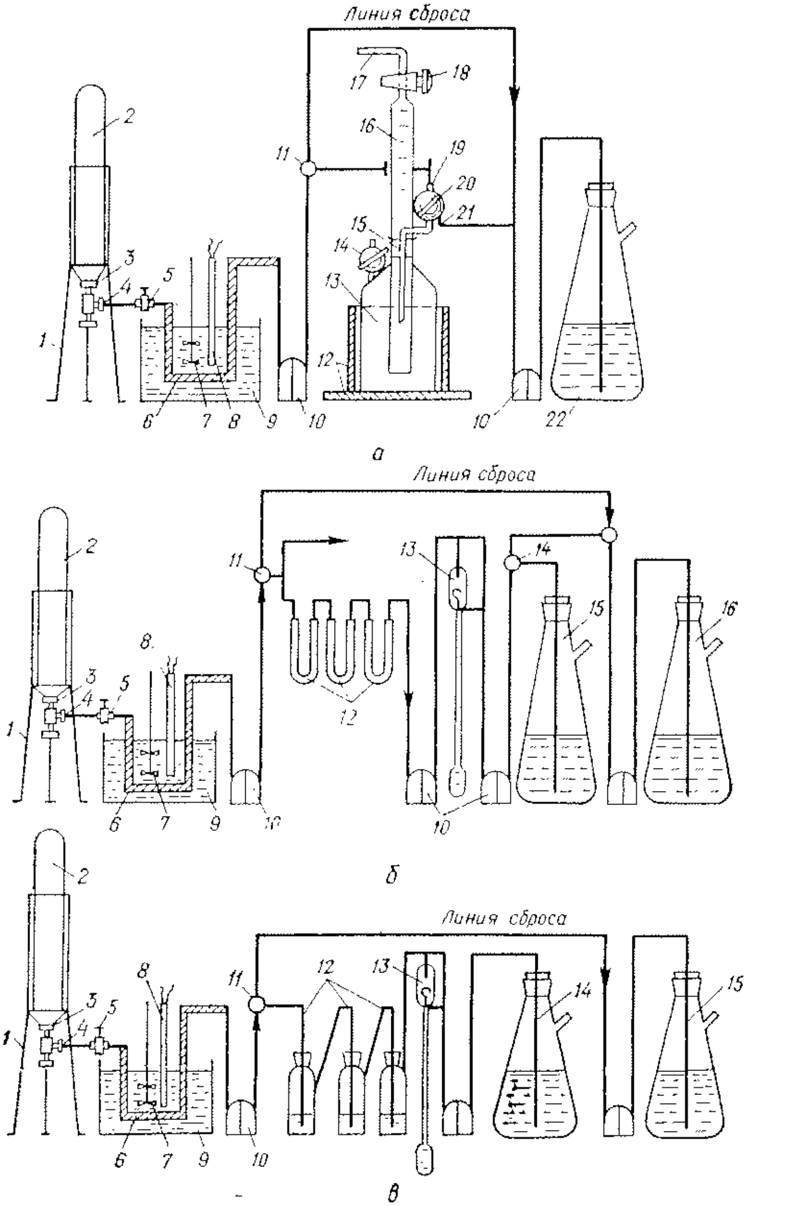


Рис. 6.6. Установки, используемые для определения примесей (*а*), влаги (*б*) и треххлористого азота (*в*) в жидком хлоре:

а: *1* — подставка; *2* — баллон с жидким хлором; *3* — вентиль баллона; *4* — накидная гайка; *5* — вентиль игольчатый; *6* — испарительная трубка; *7* — мешалка; *8* — термометр электроконтактный; *9* — термостат; *10* — склянки Тищенко; *11* и

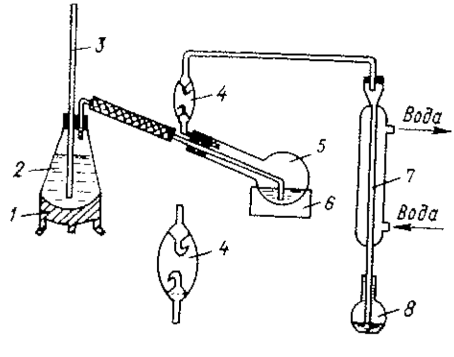


Рис. 6.7. Установка для отгонки аммиака:

1 — плитка электрическая; *2* — колба с дистиллированной водой; *3* — трубка для соединения с атмосферой; *4* — каплеотбойник; *5* — колба Кьельдаля (500 мл); *6* — колбонагреватель электрический; *7* — холодильник; *8* — приемная колба.

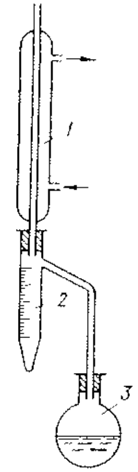


Рис. 6.8. Прибор Дина и Старка:

1 — обратный холодильник; *2* — приемник отогнанной воды; *3* — колба для отгонки.

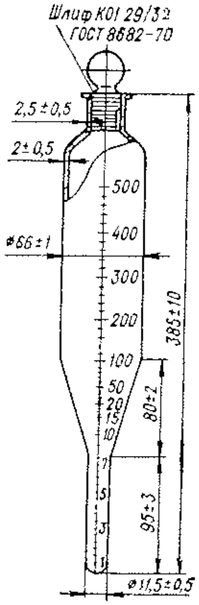


Рис. 6.9. Отстойник стеклянный цилиндрический (500 мл).

---

20 — краны трехходовые; *12* — подставка для прибора; *13* — сосуд со шлифом вместимостью 110 мл; *14* — кран одноходовой; *15* — трубка для подвода хлора к бюретке; *16* — бюретка вместимостью 40 мл; *17* — отросток бюретки; *18* — кран бюретки; *19* и *21* — отростки трехходового крана *20*; *22* — поглотительная колба Бунзена;
б: *1*—*11* — то же, что и на рис. 6.6; *а*; *12* — U-образные поглотительные трубки с ангидроном; *13* — реометр; *14* — трехходовой кран; *15* — взвешиваемая колба Бунзена; *16* — поглотительная колба Бунзена:
в: *1* — *11* — то же, что и на рис. 6.6, *а*; *12* — поглотительные склянки Дрекселя; *13* — реометр; *14* — взвешиваемая колба Бунзена; *15* — поглотительная колба Бунзена.

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
	зованной янтарной или щавелевой кислоте, или нодату калия); 0,2-ный спиртовой раствор метилового красного	Аналитические весы
Содержание железа	См. п. 6.2.4.1	
Содержание мышьяка	То же. Пробу обрабатывают азотной кислотой	

6.2.5. Методы анализа технических продуктов, применяемых для

6.2.5.1. Методы анализа жидкого хлора (ГОСТ 6718—68)

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Содержание хлора (метод основан на определении примесей в хлоре при поглощении его раствором роданида калия или тиосульфата натрия)	Раствор для поглощения хлора (растворяют в 1 л воды 270 г хлорида натрия и 25 г роданида калия или 100 г тиосульфата натрия); раствор гидроксида натрия (200 г в 1 л); четыреххлористый углерод; вода дистиллированная	Установка для поглощения хлора и определения содержания примесей (рис. 6.6,*а*); поглотительный цилиндр на 110 мл со шлифом и бюреткой на 40 мл. Технические весы; термостат (30—40° С)

Продолжение

Методика	Расчет
петкой 50 мл раствора в коническую колбу и титруют раствором гидроксида натрия в присутствии метилового красного до перехода красной окраски в желтую	да натрия, мл; m — навеска анализируемой кислоты, г; 0,02452 — количество серной кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора гидроксида натрия, г

хлорирования воды

Методика	Расчет
Баллон с жидким хлором устанавливают в подставке вентилем вниз. Пробы из цистерн и бочек отбирают в баллоны вместимостью 0,4—3 л, присоединяя их к линии слива (налива). К вентилю хлорного баллона накидной гайкой присоединяют игольчатый вентиль диаметром 6 мм, к которому подключена U-образная трубка-испаритель (из никеля или нержавеющей стали) диаметром 8 мм. Перед сборкой испаритель промывают четыреххлористым углеродом и продувают сухим воздухом. Испаритель соединяют через склянку Тищенко с трехходовым краном *11* толстостенной резиновой трубкой. Наливают в цилиндр поглотительного сосуда 40 мл раствора для поглощения хлора и в колбу Бунзена — раствор гидроксида натрия. Открыв кран *14*, засасывают через отростки *17* и *19* поглотительный раствор в бюретку и подводящую трубку. Цилиндр с бюреткой и поглотителем взвешивают на технических весах. Подключают к отростку *19* трехходового крана *20* при помощи толстостенной резиновой трубки — трехходовой кран *11*. Поворотом этих трехходовых кранов при открытых игольчатом клапане и вентиле баллона производят продувку соединительных трубок, отводя хлор (1—1,5 л) в колбу Бунзена. Затем краном *20* направляют хлор в бюретку пузырьками; при понижении уровня поглотителя в ней до 15—20 мл вновь переключают хлор на колбу Бунзена. Встряхиванием прибора добиваются полного поглощения хлора в бюретке. Операцию повторяют несколько раз, пока в	$$X_1 = \frac{V \cdot 100}{V - V_1},$$ где X_1 — содержание хлора, % по объему; V — объем поглощенного хлора, мл; V_1 — объем примесей, отсчитанный по бюретке, мл, $$V = \frac{(G_2 - G_1) \cdot 311{,}1\,(t + 273)}{273},$$ где G_1 и G_2 — массы прибора соответственно до и после поглощения хлора, г; 311,1 — объем, занимаемый 1 г хлора при 0° С и 760 мм рт. ст., мл; t — температура, °С

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Содержание влаги (метод основан на поглощении содержащейся в хлоре влаги ангидроном)	Перхлорат магния (ангидрон) гранулированный; раствор гидроксида натрия (200 г в 1 л); аммиак водный; стеклянная вата; дробленое стекло диаметром 3—4 мм; смазка УПИ-4. (Во избежание взрыва не следует допускать контакт ангидрона с органическими веществами, минеральными кислотами и аммонийными солями)	Установка для поглощения влаги и хлора (рис. 6.6, *б*); поглотители — хлоркальциевые U-образные трубки высотой 150 мм с кранами; измерители расхода хлора — реометры стеклянные капиллярные лабораторные, эксикатор. Весы аналитические и технические
Содержание треххлористого азота (трихлорида азота) (метод основан на разложении трихлорида азота соляной кислотой с последующим определением иона аммония)	Кислота соляная х. ч.; раствор гидроксида натрия (200 г в 1 л); 40%-ный раствор гидроксида натрия, не содержащий аммиака; реактив Несслера; 0,1 н. раствор серной кислоты; раствор, содержащий 0,1 мг NH_4^+ в 1 мл; вода дистиллированная, не содержащая аммиака	Мерные колбы на 100 мл; градуированные пипетки; цилиндр на 100 мл; стакан химический на 250 мл; установка для разложения трихлорида азота и поглощения хлора (рис. 6.6, *в*); поглотители — склянки Дрекселя; установка для отгонки аммиака (рис. 6.7). Песчаная баня; фотоэлектроколориметр; технические весы

Продолжение

Методика	Расчет
бюретке не накопится 2—6 мл непоглощенных примесей. Повторно взвешивают цилиндр с бюреткой и поглотителем	
Подготовку баллона и испарителя производят так, как при определении содержания хлора. Чистые сухие поглотители (3 шт.) быстро наполняют на 2/3 высоты смесью ангидрона с дробленым стеклом (3 : 1); выходное колено заполняют стеклянной ватой; шлифы кранов смазывают слоем замазки УПИ-4. Приоткрывают вентиль баллона и игольчатым вентилем устанавливают по реометру *13* скорость подачи хлора 0,4 л/мин. Продувают поглотители 10—15 мин, пропуская хлор через раствор гидроксида натрия в колбе Бунзена *15*. Перекрывают краны поглотителей и игольчатый вентиль; поглотители, отключив их от схемы, выдерживают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах. Колбу Бунзена *15* с залитым в нее раствором гидроксида натрия (1,5 л) взвешивают на технических весах. Присоединив колбу Бунзена *15* и поглотители *12* к схеме, в течение 2 ч пропускают хлор, как указано выше, направляя его трехходовым краном *14* в колбу Бунзена *15*. После окончания отбора пробы взвешивание поглотителей и колбы Бунзена повторяют	$X_2 = \frac{(G_1 + G_2 + G_3) \cdot 100}{G}$, где X_2 — содержание влаги, %; G_1, G_2, G_3 — привес 1-го, 2-го и 3-го поглотителей, г; G — количество жидкого хлора, взятого для анализа (привес колбы *15*), г
Подготовку баллона и испарителя производят так, как при определении содержания хлора. В поглотительные склянки Дрекселя *12* (см. рис. 6.6, *в*) заливают по 50 мл соляной кислоты, а в колбы Бунзена *14* и *15* — раствор гидроксида натрия (200 г в 1 л). Колбу *14* взвешивают на технических весах. Пропускают через поглотительные склянки со скоростью 0,4 л/с около 100 г хлора, поглощая его в колбе *14*. Взвешивают повторно колбу *14*; содержимое поглотителей *12* сливают в химический стакан, споласкивая их небольшим количеством воды, не содержащей аммиака. Упаривают содержимое стакана до объема 10 мл на песочной бане, не допуская кипения; параллельно упаривают до такого же объема 150 мл соляной кислоты, употреблявшейся в анализе. Установку для отгонки аммиака (см. рис. 6.7) предварительно пропаривают: в колбу Кьельдаля наливают 60 мл воды и 50 мл 40%-ного раствора гидроксида натрия; в колбу-приемник — 10 мл 0,1 н. раствора	$X_3 = \frac{a \cdot 6{,}675 \cdot 100 \cdot 100}{VG \cdot 1000}$, где X_3 — содержание трихлорида азота, %; a — количество NH_4^+, найденное по калибровочному графику, г; V — объем раствора, взятого для колориметрирования, мл; G — количество жидкого хлора, взятого для определения (привес колбы *14*), г; 6,675 — коэффициент пересчета NH_4^+ на NCl_3

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы	Мето
			серной кислоты; пропаривание проводят до отрицательной реакции на ион аммония с реактивом Несслера. Содержимое колбы Кьельдаля выливают, споласкивают ее и количественно переводят в нее охлажденный упаренный анализируемый раствор, смывая стакан два раза порциями воды по 10 мл. Парообразователь 2 нагревают до кипения, вливают в колбу Кьельдаля 20 мл 40%-ного раствора гидроксида натрия и быстро соединяют ее с парообразователем. В мерную колбу-приемник предварительно наливают 10 мл 0,1 н. раствора серной кислоты. Отгонку аммиака с паром проводят до момента, когда объем конденсата превысит 70 мл. Вынув конец холодильника из колбы-приемника, смывают его небольшим количеством воды; доводят объем содержимого колбы до 100 мл. Те же операции производят с упаренной соляной кислотой (контрольный раствор).

6.2.5.2. Методы анализа технических продуктов, содержащих активный хлор

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Анализ натрия хлорноватистокислого (гипохлорита		
Содержание активного хлора	0,1 н. раствор тиосульфата натрия; 0,1 н. раствор серной кислоты; 10%-ный раствор иодида калия; 1%-ный раствор крахмала; вода дистиллированная	Мерная колба на 250 мл; пипетки на 2 и 10 мл; мерный цилиндр на 50 мл; конические колбы на 250 мл; бюретки на 25 и 50 мл
Содержание щелочи	0,1 н. раствор гидроксида натрия; 1%-ный раствор метилового оранжевого	Бюретка на 25 мл

Продолжение

дика	Расчет
Пипеткой отмеривают 10 мл анализируемого и контрольного растворов в мерные колбы на 100 мл; добавляют в каждую колбу по 50—70 мл воды и 2 мл реактива Несслера, перемешивают, доводят объем до метки и вновь перемешивают. Одновременно готовят раствор, содержащий реактив Несслера и не содержащий аммиака. Через 15 мин после смешения анализируемых растворов с реактивом Несслера определяют их оптическую плотность на фотоэлектроколориметре (синий светофильтр, кювета с толщиной слоя 50 мм). Калибровочный график строят, определяя оптическую плотность смесей, приготовленных из раствора, содержащего 0,1 мг NH_4^+ в 1 мл (в мерные колбы на 100 мл отмеривают 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 2,0 мл раствора и по 2 мл реактива Несслера)	

(ГОСТ 11086—64 и ГОСТ 1692—58)

Методика	Расчет
натрия)	
Отмеривают 10 мл анализируемого раствора в мерную колбу на 250 мл, доводят объем водой до метки и перемешивают. Отмеривают 10 мл разбавленного раствора гипохлорита в коническую колбу на 250 мл, прибавляют 10 мл раствора иодида калия и 40 мл раствора серной кислоты из бюретки; перемешивают и титруют раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце 1—2 мл раствора крахмала, до обесцвечивания. Оттитрованный раствор используют для определения содержания щелочи	$X_1 = \frac{V_1 \cdot 0{,}003546 \cdot 250 \cdot 1000}{10 \cdot 10}$, где X_1 — содержание активного хлора, г/л; V_1 — объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия; 0,003546 — количество активного хлора, соответствующее 1 мл израсходованного тиосульфата, г
К анализируемой пробе от предыдущего определения добавляют 3—4 капли раствора метилового оранжевого и титруют до перехода окраски в слабо-желтую	$X_2 = \frac{V_3(V_2 - V_1) \cdot 0{,}004 \cdot 250 \cdot 1000}{10 \cdot 10}$, где X_2 — содержание щелочи, г/л; V_3 — объем добавленного 0,1 н. раствора серной кислоты, мл; V_2 — объем 0,1 н. раствора гидроксида натрия, мл; 0,004— количество гидроксида натрия,

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Содержание железа	Азотная кислота (пл. 1,2 г/см^3); соляная кислота (пл. 1,19 г/см^3); 4 н. раствор серной кислоты; 4 н. раствор роданида аммония; спирт изоамиловый; вода дистиллированная; эталонный раствор, содержащий в 1 мл 0,01 мг Fe (III) (растворяют 0,864 г железо(III)-аммонийсульфата (железо-аммиачных квасцов) х. ч. в воде, подкисленной концентрированной серной кислотой (4 мл), доводят объем раствора до 1 л — раствор *А*; 10 мл раствора *А* разбавляют в мерной колбе до 100 мл — раствор *Б*)	Стакан химический на 300 мл; цилиндр мерный на 100 мл; мерная колба на 500 мл; цилиндры мерные с притертыми пробками на 50 мл; микробюретка на 2 мл; пипетки на 0,5 и 10 мл. Плитка электрическая
Анализ извести хлорной		
Содержание активного хлора	0,1 н. раствор метаарсенита натрия; бумага иодкрахмальная; вода дистиллированная	Мерная колба на 500 мл; бюретка на 50 мл; пипетка на 25 мл; бюксы для взвешивания; воронка химическая; колбы конические на 250 мл; фарфоровая ступка. Весы аналитические

Продолжение

Методика	Расчет
	соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4, г; V_1 расшифровано выше
Отмеривают 10 мл анализируемого раствора в химический стакан, разбавляют 50 мл воды, нейтрализуют соляной кислотой по лакмусовой бумажке, добавляют 5—6 капель азотной кислоты и кипятят в течение 5 мин. Переносят количественно анализируемый раствор в мерную колбу на 500 мл, охлаждают, доводят водой объем до метки и перемешивают. Отмеривают 10 мл разбавленного раствора в мерный цилиндр с притертой пробкой (50 мл), прибавляют 0,5 мл азотной кислоты (0,5 мл серной кислоты), 10 мл раствора роданида аммония, 10 мл изоамилового спирта и взбалтывают. В другой цилиндр наливают 10 мл воды и такие же количества тех же реактивов. В него из микробюретки приливают эталонный раствор железа *Б* до уравнивания окрасок. Сравнение производят после каждого добавления эталонного раствора и взбалтывания. Равенство объемов в обоих цилиндрах поддерживают прибавлением воды	$X_3 = \frac{V_4 \cdot 0{,}00001 \cdot 500 \cdot 100}{10 \cdot 10}$, где X_3 — содержание железа, г/л; V_4 — объем эталонного раствора железа, мл; 0,00001 — количество железа, отвечающее 1 мл израсходованного эталонного раствора железа, г
Отвешивают в закрытом бюксе около 7 г товарного продукта, смывают навеску в фарфоровую ступку небольшим количеством воды и растирают пестиком до образования однородной кашицы. Суспензию количественно переводят в мерную колбу на 500 мл, доводят объем до метки и тщательно взбалтывают. Непрерывно встряхивая содержимое мерной колбы, отмеривают 25 мл пробы в коническую колбу на 250 мл и при постоянном перемешивании титруют ее раствором метаарсенита натрия до момента, когда капля титруемого раствора, помещенная на подкрахмальную бумагу, перестанет давать окрашивание. Если не проводится определение общего хлора (см. ниже), то содержание активного хлора в отобранной пробе может быть определено, как при анализе гипохлорита натрия	$X_1 = \frac{V_1 \cdot 0{,}003546 \cdot 500 \cdot 100}{m \cdot 25}$, где X_1 — содержание активного хлора, %; V_1 — объем 0,1 н. раствора метаарсенита натрия, израсходованного на титрование, мл; 0,003546 — количество активного хлора, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора метаарсенита натрия, г; m — масса навески, г

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Содержание общего хлора	Кислота азотная (пл. 1,15 г/см³); 0,1 н. раствор нитрата ртути (II); 10%-ный раствор нитропруссида натрия (годен в течение 3—4 сут); вода дистиллированная	Бюретка на 50 мл; пипетки на 2, 10 и 25 мл; колбы конические на 250 мл
Содержание влаги	Ксилол или этилбензол	Прибор Дина и Старка (рис. 6.8); весы технохимические; колбонагреватель электрический

6.2.6. Методы анализа технических продуктов, применяемых

6.2.6.1. Методы анализа жидкого аммиака и аммиачной воды

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Анализ аммиака жидкого синтетического (ГОСТ 6221—75)		
Содержание аммиака	—	—
Содержание влаги	1 н. раствор серной кислоты; 1%-ный раствор метилового оранжевого; вода дистиллированная	Отстойник стеклянный (рис. 6.9) на 500 мл по ГОСТ 11907—66; фильтр стеклянный ФПК ПОР 100; колба коническая на 250 мл; бюретка на 25 мл

Продолжение

Методика	Расчет
В пробу после определения активного хлора метаарсенитом натрия приливают 10 мл азотной кислоты до растворения осадка, добавляют 5—6 капель раствора нитропруссида натрия и прозрачную смесь титруют раствором нитрата ртути (II) до появления неисчезающей мути. В контрольной пробе отмеривают 25 мл воды в коническую колбу на 250 мл, приливают из бюретки V_1 мл раствора метаарсенита натрия, добавляют 2 мл азотной кислоты, 5—6 капель нитропруссида натрия и титруют раствором нитрата ртути (II) до появления неисчезающей мути	$X_2=\frac{(V_1-V_2)\cdot 0{,}003546\cdot 500\cdot 100}{m\cdot 25}$, где X_2 — содержание общего хлора, %; V_2 — объем 0,1 н. раствора нитрата ртути (II), мл; 0,003546 — количество хлора, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора нитрата ртути, г. Остальные обозначения расшифрованы выше
В круглодонную стеклянную колбу прибора Дина и Старка отвешивают 15 г продукта марок *Б* и *В* или 30 г марки *А* и приливают 75 мл ксилола или этилбензола. Соединяют колбу с обратным холодильником и ловушкой; нагревают содержимое колбы до кипения и кипятят в течение 1 ч. Измеряют объем воды в ловушке, еще нагревают 20—30 мин и затем, если объем воды не увеличился, охлаждают ловушку, снимают капельки воды со стенок трубки холодильника и ловушки стеклянной палочкой длиной 50—60 см и измеряют окончательный объем воды	$X_3=\frac{V_3\cdot 100}{m}$, где X_3 — содержание влаги в продукте, %; V_3 — объем воды в ловушке, мл; m расшифровано выше

для аммонизации воды

Методика	Расчет
Содержание аммиака определяют, вычитая из 100% содержание влаги в %	—
Из баллона, размещенного на горизонтальной подставке на открытом воздухе, набирают в отстойник 200 мл жидкого аммиака, слив предварительно первые порции. Ставят отстойник в вытяжной шкаф и дают аммиаку свободно испаряться в течение 8—10 ч. Затем погружают нижнюю часть отстойника в воду с температурой 15±0,5° С и измеряют объем оставшегося водного раствора аммиака. Сливают этот остаток в коническую колбу и ополаскивают отстойник водой, выливая ее в ту ж колбу через стеклянный фильтр	$X=0{,}72V-0{,}0167V_1$, где X — содержание влаги, %; V — объем остатка в отстойнике, мл; V_1 — объем 1 н. кислоты, израсходованной на титрование; 0,72 и 0,0167 — эмпирические коэффициенты

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Анализ аммиака водного (ГОСТ 9—67 и ГОСТ 3760—64)		
Содержание аммиака	1 н. раствор гидроксида натрия; 1 н. раствор серной кислоты; 1 н. раствор соляной кислоты; 0,1%-ный раствор метилового красного; вода дистиллированная	Бюретки на 50 мл; коническая колба на 150 мл с притертой пробкой; пипетка на 2 мл. Весы аналитические

6.2.6.2. Методы анализа аммонийных солей

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Анализ сульфата аммония (ГОСТ 10874—64 и ГОСТ 894—41)		
Содержание азота (сульфата аммония)	Формалин 40%-ный; 0,1 н. раствор гидроксида натрия; 0,5 н. раствор гидроксида натрия; 0,1%-ный раствор фенолфталеина в 60%-ном этаноле; вода дистиллированная	Мерная колба на 500 мл; бюкс для взвешивания; воронка химическая; колбы конические на 250 мл; бюретка на 25 мл; пипетки на 10 и 25 мл. Аналитические весы
Содержание влаги	—	Бюксы для взвешивания. Аналитические весы; сушильный шкаф; эксикатор

Продолжение

Методика	Расчет
(до отрицательной реакции на аммиак). Содержимое колбы титруют раствором серной кислоты в присутствии метилового оранжевого	
В коническую колбу с притертой пробкой наливают из бюретки 40 мл 1 н. раствора серной или соляной кислоты и, закрыв пробкой, взвешивают на аналитических весах; приливают (стараясь не попадать на стенки) 2 мл анализируемой аммиачной воды и вновь взвешивают. Добавляют 2—3 капли раствора метилового красного и оттитровывают избыток кислоты 1 н. раствором гидроксида натрия	$$X = \frac{(V - V_1) \cdot 0{,}01703 \cdot 100}{m},$$ где X — содержание аммиака, %; V и V_1 — соответственно объемы 1 н. растворов кислоты и гидроксида натрия, мл; m — масса навески, г; 0,01703 — количество NH_3, соответствующее 1 мл 1 н. раствора кислоты, г

Методика	Расчет
Отвешивают на аналитических весах около 20 г товарного продукта, переносят в мерную колбу на 500 мл, смывая водой соль через воронку; доводят водой объем до метки (раствор *А*). Отмеривают 25 мл раствора *А* в коническую колбу, нейтрализуют 0,1 н. раствором гидроксида натрия по фенолфталеину, добавляют 10 мл формалина, также предварительно нейтрализованного по фенолфталеину, и титруют выделившуюся серную кислоту 0,5 н. раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора фенолфталеина до появления устойчивой в течение 1—1,5 мин розовой окраски	$$X_1 = \frac{V_1 \cdot 0{,}007004 \cdot 500 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 25 \cdot (100 - X_2)},$$ где X_1 — содержание азота, %; X_2 — содержание влаги, % (см. ниже); V_1 — объем 0,5 н. раствора гидроксида натрия, мл; m — масса навески, г; 0,007004 — количество азота, соответствующее 1 мл 0,5 н. раствора $NaOH$, г. Содержание сульфата аммония $X = 4{,}717 X_1$
Отвешивают около 5 г товарного продукта на аналитических весах в бюксе; высушивают в течение 1 ч в нагретом до 100—110 °С сушильном шкафу, охлаждают в эксикаторе и взвешивают	$$X_2 = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m},$$ где m_1, m_2 — масса продукта соответственно до и после высушивания, г; другие обозначения расшифрованы выше

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Содержание кислоты	0,1 н. раствор гидроксида натрия; 0,1%-ный раствор метилового оранжевого	Пипетка на 100 мл; колбы конические на 250 мл; бюретка на 25 мл
Содержание мышьяка	См. п. 6.2.1.1 (навеска технического	
Содержание железа	Реактивы и материалы, приведенные в п. 6.2.1.1	Бюкс для взвешивания; колба мерная на 500 мл. Весы аналитические и другие приборы, указанные в п. 6.2.1.1
Содержание нерастворимого в воде остатка	Раствор ацетата аммония 20%-ный; вода дистиллированная	Стакан химический на 300 мл; бюкс для взвешивания; фильтр со стеклянной пористой пластинкой № 4; эксикатор. Аналитические весы; сушильный шкаф; плитка электрическая

6.2.7. Методы анализа технических продуктов, применяемых

6.2.7.1. Методы анализа марганцевокислого калия (перманганата калия)

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Содержание марганцевокислого калия (перманганата калия)	2 н. раствор серной кислоты; оксалат натрия; вода дистиллированная	Колба мерная на 1 л; бюретка на 50 мл; пипетка на 50 мл; часовое стекло или стаканчики (бюксы) для взвешивания; стеклянный тигель фильтрующий типа ТФ ПОР 10; эксикатор.

Продолжение

Методика	Расчет
Отмерявают 100 мл раствора *А* в коническую колбу и титруют на холоду 0,1 н. раствором гидроксида натрия в присутствии нескольких капель метилового оранжевого	$X_3 = \frac{V_2 \cdot 0{,}0049 \cdot 500 \cdot 100}{m \cdot 100}$, где X_3 — содержание серной кислоты, %; V_2 — объем 0,1 н. раствора гидроксида натрия, мл; 0,0049 — количество серной кислоты, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора NaOH, г; *m* расшифровано выше

продукта около 2 г)

Отвешивают около 5 г товарного продукта на аналитических весах в бюксе, растворяют в 10 мл воды, добавляют 10 мл соляной кислоты и нагревают до кипения. Охлаждают, количественно переводят в мерную колбу на 500 мл и доводят объем до метки. Отмеривают 10 мл полученного раствора в химический стакан, добавляют 0,5 мл азотной кислоты и нагревают до кипения; после охлаждения переливают в цилиндр на 50 мл с притертой пробкой. Дальнейшее определение см. в п. 6.2.1.1	$X_4 = \frac{a \cdot 500 \cdot 100}{m \cdot 10}$, где X_4 — содержание железа, %; *a* — количество железа, найденное по калибровочному графику на основании измерения оптической плотности, г; *m* расшифровано выше
Отвешивают на аналитических весах около 50 г товарного продукта, растворяют в 100—150 мл холодной воды и фильтруют через предварительно высушенный и взвешенный фильтр № 4. Остаток на фильтре промывают 2 раза водой, 3—4 раза раствором ацетата аммония, затем 4—5 раз горячей водой. Фильтр с нерастворившимся остатком высушивают до постоянной массы в сушильном шкафу при 100—105° С и взвешивают	$X_5 = \frac{m_3 \cdot 100}{m}$, где X_5 — содержание нерастворимого в воде остатка, %; *m* и m_3 — соответственно массы навески и остатка на фильтре, г

как окислители

(ГОСТ 5777—71)

Методика	Расчет
Отвешивают на аналитических весах около 3 г технического продукта, смывают навеску 50—100 мл воды с температурой 60—80° С в мерную колбу на 1 л, охлаждают раствор до 20° С, доводят объем до метки, перемешивают и фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель; часть раствора помещают в бюретку с краником.	$X_1 = \frac{m_1 \cdot 0{,}031606 \cdot 1000 \cdot 100}{0{,}06702 \cdot m_2 V_1}$, где X_1 — содержание $KMnO_4$ в продукте, %; m_1 — масса навески оксалата натрия, г; m_2 — масса навески технического продукта, г; V_1 — объем рас-

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
		Аналитические весы; сушильный шкаф; плитка и водяная баня электрические
Содержание двуокиси марганца (оксида марганца (IV))	0,5 н. раствор щавелевой кислоты; 2 н. раствор серной кислоты; 0,5 н. раствор перманганата калия; вода дистиллированная	Часовое стекло или стаканчик для взвешивания (бюкс); стаканы химические на 400 мл; стеклянный фильтрующий тигель ТФ ПОР 10; бюретка на 50 мл; пипетки на 20 и 50 мл. Аналитические весы
Содержание влаги	—	Стаканчики для взвешивания (бюксы); эксикатор. Аналитические весы; сушильный шкаф

6.2.8. Методы анализа технических продуктов, применяемых

6.2.8.1. Методы анализа жидкого сернистого ангидрида (оксида серы (IV))

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Содержание нелетучего остатка	Серная кислота с относительной плотностью 1,835 или силикагель. Стекловолокно	Коническая колба на 250 мл; склянка Тищенко или Дрекселя; хлоркальциевая трубка. Аналитические весы

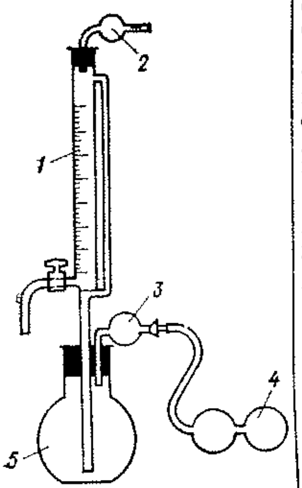
Продолжение

Методика	Расчет
Отвешивают на аналитических весах около 0,3 г оксалата натрия (предварительно высушенного до постоянной массы при 105° С), смывают навеску в стакан 50 мл 2 н. раствора серной кислоты, нагревают на водяной бане до 75—80° С и титруют приготовленным раствором марганцевокислого калия (перманганата калия) до появлении розовой окраски	твора $KMnO_4$, израсходованного на титрование, мл; 0,031606 — количество $KMnO_4$, соответствующее 1 мл 1 н. раствора оксалата натрия, г; 0,06702 — количество оксалата натрия, соответствующее 1 мл 1 н. раствора $KMnO_4$, г
Отвешивают на аналитических весах около 25 г технического продукта, смывают навеску 250 мл горячей воды в стакан и фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель; промывают водой до обесцвечивания фильтрата. Помещают фильтрующий тигель в стакан, добавляют 20 мл раствора щавелевой кислоты, 50 мл раствора серной кислоты и оставляют на 30—40 мин. Нагревают содержимое стакана до 85° С в течение 20—25 мин и оттитровывают избыток щавелевой кислоты раствором перманганата калия до появления розовой окраски	$X_2 = \frac{(20 - V_2) \cdot 0{,}02173 \cdot 100}{m}$, где X_2 — содержание двуокиси марганца (оксида марганца (IV)), %; V_2 — количество 0,5 н. раствора $KMnO_4$, израсходованного на титрование, мл; m — масса навески, г; 0,02173 — количество MnO_2, соответствующее 1 мл 0,5 н. раствора $KMnO_4$
Отвешивают на аналитических весах в бюксе около 20 г товарного продукта и высушивают при температуре 100—105° С до постоянной массы; перед взвешиванием после высушивания пробу охлаждают в эксикаторе	$X_3 = \frac{(m - m_3) \cdot 100}{m}$, где X_3 — содержание влаги, %; m и m_3 — массы навески соответственно до и после высушивания, г

как восстановители

технического (ГОСТ 2918—72)

Методика	Расчет
В сухую, предварительно взвешенную на аналитических весах колбу на 250 мл с нанесенной меткой на 100 мл наливают 100 мл жидкого технического продукта. Колбу переносят под тягу и после испарения жидкости (температура не выше 40° С) продувают сухим чистым воздухом, пропущенным через серную кислоту, налитую в склянку Тищенко или Дрекселя, и тампон из стекловолокна, помещенный в хлоркальциевую трубку; снова взвешивают	$X_1 = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 100}{\rho \cdot 100}$, где X_1 — содержание нелетучего остатка, %; m_1 и m_2 — соответственно массы колбы пустой и с нелетучим остатком, г; ρ — плотность жидкого SO_2 при —10° С, равная 1,46 г/см³

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Содержание мышьяка	Реактивы и материалы, приведенные в п. 6.2.1.1	Посуда и приборы, приведенные в п. 6.2.1.1
Содержание влаги  Рис. 6.10. Бюретки для реактива Фишера: 1 — бюретка; 2 и 3 — хлоркальциевые трубки; 4 — груша; 5 — склянка с реактивом.	Реактив Фишера; этанол (абсолютный); оксид фосфора (V); вода дистиллированная. Титр реактива Фишера устанавливают по образцовому спиртовому раствору воды (0,3—0,4 г воды отвешивают в мерной колбе на 100 мл и доводят до метки спиртом). При титровании отбирают 10 мл образцового раствора воды в колбу на 50 мл; параллельно титруют 10 мл абсолютного спирта	Бюретка на 25 мл, собранная по рис. 6.10; колба мерная на 100 мл; пипетка на 10 мл; колбы конические на 50 и 500 мл; хлоркальциевые трубки

Примечания: 1. Отбор проб жидкого сернистого ангидрида (оксида серы (IV)) прямым углом; концы трубки имеют длину 50 и 60 мм. Трубку с припаянной к ней гайкой 2. Пробы жидкого технического продукта отбирают в конические стеклянные колбы с помещают в сосуд с охлаждающей смесью (33 части NaCl на 100 частей льда или снега по

6.2.8.2. Методы анализа сульфита и тиосульфата натрия

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Анализ сульфита натрия (ГОСТ 903—66 и ГОСТ 5644—66)		
Содержание сульфита натрия	0,1 н. раствор иода; 0,1 н. раствор серной кислоты; 0,1 н. раствор тиосульфата натрия; 0,5%-ный раствор крахмала; вода дистиллированная	Колба коническая на 250 мл с пробкой; бюретка на 50 мл; пипетки на 25 и 50 мл; воронка химическая; часовое стекло.

Продолжение

Методика	Расчет
После определения нелетучего остатка внутренние стенки колбы смывают 50 мл воды и проводят определение мышьяка, как указано в п. 6.2.1.1	См. п. 6.2.1.1
При работе с реактивом Фишера пользуются бюреткой, подводящая трубка которой укреплена в пробке сосуда, содержащего реактив; хлоркальциевые трубки заполняются асбестом с оксидом фосфора (V). Первую порцию жидкого технического продукта (200—300 мл) сливают, затем в сухую коническую колбу на 500 мл с нанесенной меткой на 150 мл наливают 150 мл сжиженного газа, закрывают колбу пробкой с хлоркальциевой трубкой, заполненной оксидом фосфора (V), погружают в охлажденную смесь и отправляют для анализа. В лаборатории, вынув пробку, быстро титруют жидкий технический продукт реактивом Фишера до появления красно-бурой окраски	Титр реактива Фишера $$T = \frac{G \cdot 150}{(V_1 - V_2) \cdot 10},$$ где G — навеска воды, г; V_1 и V_2 — объемы реактива, израсходованного на титрование соответственно образцового раствора воды и абсолютного спирта, мл; $$X_2 = \frac{150 \cdot T \cdot 100}{V_3 \cdot \rho},$$ где X_2 — содержание влаги, %; V_3 — объем реактива Фишера, мл. Остальные обозначения расшифрованы выше

из баллонов производится через металлическую трубку диаметром 10 мм, согнутую под для навинчивания на штуцер баллона перед отбором проб просушивают при 100—110° С. меткой, соответствующей отмериваемому объему. Колбы закрывают часовым стеклом и массе; можно применять сухой лед).

Методика	Расчет
Быстро отвешивают на аналитических весах около 0,5 г товарного продукта, смывают через воронку небольшим объемом воды в колбу на 250 мл, в которую предварительно наливают 50 мл раствора иода и 25 мл раствора серной кислоты. Содер-	$$X_1 = \frac{(50 - V_1) \cdot 0{,}012606 \cdot 100}{m},$$ где X_1 — содержание сульфита натрия, %; V_1 — объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия,

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
		Весы аналитические
Содержание щелочи в пересчете на $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	3%-ный раствор перекиси водорода, нейтрализованный по метиловому оранжевому; 0,1 н. раствор гидроксида натрия; 0,1 н. раствор соляной кислоты; 0,1%-ный раствор метилового оранжевого; вода дистиллированная, не содержащая CO_2	Колба коническая на 250 мл; бюретка на 25 мл; цилиндр мерный на 100 мл; воронка химическая; часовое стекло. Весы аналитические
Содержание тиосульфата	Кислота азотная с относительной плотностью 1,15; 0,1 н. раствор нитрата серебра; 0,1 н. раствор тиосульфата натрия; вода дистиллированная; эталонный раствор, содержащий в 1 мл 0,1 мг $S_2O_3^{--}$ (0,9 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия разбавляют водой в мерной колбе на 100 мл и используют в день приготовления)	Колба мерная на 100 мл; пипетка градуированная на 1 мл; пипетка на 15 мл; колба коническая на 100 мл с притертой пробкой; цилиндр мерный на 100 мл. Весы технохимические
Содержание железа в пересчете на FeO	Железо(III)-аммонийсульфат (железо-аммиачные квасцы): раствор *А*, содержащий в 1 мл 1 мг железа; раствор *Б*, содержащий в 1 мл 0,005 мг железа (приготовляется разбавлением 5 мл раствора *А* с добавлением 10 мл 1 н. раствора соляной кислоты до объема 1 л в мерной колбе); раствор аммиака 1 : 1, кислота соляная с относительной плотностью 1,14, разбавленная 1 : 1 и 1 н.; 10%-ный раствор гидроксиламина; 20%-ный раствор ацетата натрия;	Колбы мерные на 1 л, 250, 100 и 50 мл; микробюретка на 5 мл; стакан химический на 100 мл; пипетки на 25, 20, 10, 5, 3 и 2 мл. Весы технохимические; фотоэлектроколориметр с синим светофильтром ($\lambda = 400 - 450$ нм); кювета с толщиной слоя 50 мм; водяная баня

Продолжение

Методика	Расчет
жимое колбы перемешивают, закрывают колбу пробкой и дают постоять 5 мин. Избыток иода оттитровывают раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце раствор крахмала	мл; m — масса навески, г; 0,012606 — количество $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$
Отвешивают на аналитических весах около 1 г товарного продукта, смывают 50 мл воды, не содержащей CO_2, в колбу на 250 мл, медленно приливают 15 мл пероксида водорода, непрерывно перемешивая; после остывания смеси ее титруют раствором соляной кислоты в присутствии метилового оранжевого	$X_2 = \frac{V_2 \cdot 0{,}0143 \cdot 100}{m}$, где X_2 — содержание щелочи в пересчете на $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, %; V_2 — объем 0,1 н. раствора соляной кислоты, мл; 0,0143 — количество $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, соответствующее 1 мл 1 н. раствора HCl; m расшифровано выше
Отвешивают 1 г товарного продукта, переносят в колбу с притертой пробкой, растворяют в 20 мл воды, добавляют 1 мл раствора $AgNO_3$ и 5 мл азотной кислоты; взбалтывают, закрывают пробкой и оставляют на 5 мин. Содержание тиосульфата считают соответствующим стандарту, если окрашивание анализируемого раствора не будет интенсивнее окрашивания раствора, содержащего все перечисленные реактивы и 20 мл эталонного раствора. Наблюдение ведут в проходящем свете на фоне молочно-белого стекла	—
Отвешивают 5 г (±0,01 г) товарного продукта, переносят навеску в стакан, растворяют в 25 мл воды, добавляют 10 мл соляной кислоты и выпаривают досуха на водяной бане. Остаток растворяют в 25 мл воды, переводят в мерную колбу на 100 мл (250 мл для технического продукта), доливают воду до метки и перемешивают; 20 мл этого раствора (для технического — 5 мл) переносят в колбу на 50 мл, избыток кислоты нейтрализуют раствором аммиака до переходной (фиолетовой) окраски индикаторной бумаги конго-красная и добавляют еще 2—3 капли раствора соляной кислоты (1 : 1). Затем к раствору приливают последовательно 2 мл раствора солянокислого гидроксиламина, 3 мл раствора ацетата натрия, 2 мл раствора о-фенантролина и разбавляют водой до метки; после добавления каждого реактива содержимое	$X_3' = \frac{a \cdot 1{,}2865 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 20}$ или $X_3'' = \frac{a \cdot 1{,}2865 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 5}$, где X_3' и X_3'' — содержание FeO соответственно в химически чистом и техническом продукте, %; a — количество железа, найденное по калибровочному графику, г; 1,2865 — коэффициент пересчета Fe на FeO, m расшифровано выше

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
	0,2%-ный раствор о-фенантролина; вода дистиллированная; индикаторная бумага конго-красная	
Содержание нерастворимых в воде веществ	Вода дистиллированная; фильтр бумажный беззольный (синяя лента) или фильтр-тигель типа ТФ класса ПОР 160	Стакан химический на 300 мл; бюкс для взвешивания; воронка химическая; эксикатор. Весы технохимические и аналитические; плитка электрическая; сушильный шкаф
Анализ тиосульфата натрия (ГОСТ 244—41 и ГОСТ 4215—66)		
Содержание тиосульфата натрия	0,1 н. раствор иода; 0,1%-ный раствор крахмала (свежеприготовленный); вода дистиллированная	Бюретка на 25 мл; коническая колба на 250 мл; пипетка на 1 мл; часовое стекло; воронка химическая. Аналитические весы
Содержание нерастворимых в воде веществ	См. аналогичное определение в методике	

6.2.9. Методы анализа фторсодержащих технических продуктов

6.2.9.1. Методы анализа фтористых соединений

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Анализ фтористого натрия (фторида натрия)		
Содержание фтористого натрия (фторида натрия)	Хлорид калия х. ч.; метасиликат натрия; соляная кислота концентрированная и 0,25 н. рас-	Бюкс для взвешивания; воронка химическая; колба коническая на 250 мл; пипетки на 5 и 10 мл;

Продолжение

Методика	Расчет
колбы перемешивают. Аналогично готовят контрольный раствор без анализируемого продукта. Оптическую плотность измеряют через 5—10 мин после добавления реактивов на фотоэлектроколориметре по отношению к контрольному раствору. Для построения градуировочного графика аналогично приготовляют образцовые смеси, приливая в мерные колбы на 100 мл из бюретки 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 и 10 мл раствора *Б*	
Отвешивают 50 г (±0,01 г) товарного продукта, переводят в стакан и растворяют в 200 мл воды; нагревают раствор до кипения и фильтруют через фильтр, предварительно промытый, высушенный (105—110° С) до постоянной массы и взвешенный (в бюксе) на аналитических весах. Остаток на фильтре промывают горячей водой и сушат при 105—110° С до постоянной массы	$X_4 = \frac{m_1 \cdot 100}{m}$, где X_4 — содержание нерастворимых в воде веществ, %; m_1 — масса высушенного на фильтре остатка, г; m расшифровано выше
Отвешивают на аналитических весах около 1 г товарного продукта, смывают в коническую колбу на 250 мл дистиллированной водой (50 мл) и титруют раствором иода, прибавляя в конце 1 мл раствора крахмала	$X = \frac{V \cdot 0{,}02482 \cdot 100}{m}$, где X — содержание тиосульфата натрия, %; V — объем 0,1 н. раствора иода, мл; 0,02482 — количество $Na_2S_2O_3 \cdot 10H_2O$, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора иода, г; m расшифровано выше

анализа сульфита натрия

Методика	Расчет
(ГОСТ 2871—75)	
Отвешивают в бюксе на аналитических весах около 0,5 г товарной соли, переводят в коническую колбу на 250 мл через воронку. 50 мл воды нагревают до кипения и добав-	$X_1 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0{,}01575K \cdot 100}{m}$, где X_1 — содержание фтористого натрия, %; V_1 — объем 0,25 н.

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
	твор; фторид натрия х. ч., дважды перекристаллизованный и высушенный до постоянной массы при 600° С; 0,25 н. раствор гидроксида натрия; 0,1%-ный спиртовой раствор метиленового голубого; 0,1%-ный спиртовой раствор диметилового желтого (диметилазобензол); 0,1%-ный раствор фенолфталеина в 60%-ном спирте; вода дистиллированная без CO_2. При установлении коэффициента нормальности раствора гидроксида натрия (K) на аналитических весах берут навеску 0,5 г фторида натрия, дополнительно выдержанного в течение 2—3 ч в муфельной печи при 600° С в платиновой чашке и охлажденного в эксикаторе. Навеску смывают 50 мл воды в колбу на 250 мл, добавляют 35 мл титрованного раствора соляной кислоты, 10 мл золя SiO_2 и поступают далее, как описано в методике измерения. Раствор NaOH хранят в полиэтиленовой посуде. Проведение контрольного опыта без добавления фторида натрия обязательно. Плотные бумажные фильтры (синяя лента)	бюретки на 25 мл; мерная колба на 500 мл; эксикатор. Весы аналитические и технические; муфельная печь; электрическая плитка

Продолжение

Методика	Расчет
ляют 3—4 капли раствора фенолфталеина. Если раствор окрашивается в розовый цвет, прибавляют 4 мл раствора соляной кислоты и ее избыток оттитровывают раствором гидроксида натрия, не учитывая его расход. К смеси приливают 35 мл титрованного раствора соляной кислоты, 10 мл золя SiO_2 и нагревают до 80—90° С; добавляют 3—4 г хлорида калия, 5—6 капель смешанного индикатора и титруют раствором гидроксида натрия до обесцвечивания раствора и приобретения им слабого зеленоватого оттенка. Одновременно проводят контрольный опыт с тем же количеством реактивов без анализируемого продукта. Золь SiO_2, приготовляемый в день его использования, получают следующим образом: в коническую колбу на 250 мл вливают 5—10 мл концентрированной соляной кислоты, добавляют 5—7 капель смешанного индикатора и прибавляют небольшими порциями раствор метасиликата натрия (в конце по каплям), наблюдая за переходом окраски от розово-фиолетовой до бесцветной с сероватым оттенком. Раствор метасиликата натрия приготовляют, растворяя 60 г Na_2SiO_3 при 60—70° С в 500 мл воды; фильтруют через плотный бумажный фильтр (синяя лента)	раствора гидроксида натрия в контрольном опыте, мл; V_2 — объем 0,25 н. раствора гидроксида натрия, израсходованного при титровании анализируемого раствора NaF, мл; m — навеска технического продукта, г; 0,01575 — количество NaF, соответствующее 1 мл 0,25 н. раствора NaOH; K — коэффициент нормальности раствора NaOH, определяемый по формуле $$K = \frac{m}{(V_1 - V_2) \cdot 0{,}01575}$$

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Содержание углекислого натрия (карбоната натрия)	0,1 н. раствор соляной кислоты; 0,1 н. раствор гидроксида натрия (хранят в полиэтиленовой посуде); 0,1%-ный раствор фенолфталеина в 60%-ном спирте	Бюкс для взвешивания; воронка химическая; коническая колба на 250 мл; пипетка на 10 мл; бюретка на 25 мл. Весы аналитические
Содержание сульфата натрия	30%-ный раствор хлорида бария в 0,1 н. соляной кислоте (перед анализом пропускают через плотный фильтр (синяя лента)); 0,01 н. раствор серной кислоты, приготовленный из фиксанала, в 2 н. соляной кислоте (образцовый раствор, содержащий 0,48 мг SO_4^{2-} в 1 мл); ортоборатная кислота; 2 н. и 4 н. соляная кислота; вода дистиллированная; бумага конго-красная. Плотные бумажные фильтры (синяя лента)	Бюкс для взвешивания; стаканы химические на 100 мл; воронки химические; мерные колбы на 100 мл; мерные цилиндры на 100 мл; пипетка на 5 мл; бюретка на 25 мл. Весы аналитические и технические; фотоэлектроколориметр с желтым светофильтром ($\lambda = 575 — 590$ нм) и кюветой толщиной 30 мм; электроплитка; секундомер

Продолжение

Методика	Расчет
Отвешивают на аналитических весах около 0,5 г технического продукта, смывают через воронку 50 мл воды в коническую колбу вместимостью 250 мл и нагревают до кипения. Добавляют к раствору 3—4 капли раствора фенолфталеина, вливают в порозовевшую смесь 10 мл раствора соляной кислоты, вновь нагревают до кипения и кипятят 6—8 мин. После охлаждения титруют раствором гидроксида натрия. Одновременно проводят контрольный опыт с теми же количествами реактивов, но без анализируемого продукта	$X_2 = \frac{(V_3 - V_4) \cdot 0{,}0053 \cdot 100}{m}$, где X_2 — содержание карбоната натрия, %; V_3 и V_4 — объемы 0,1 н. раствора гидроксида натрия в контрольном опыте и при анализе продукта соответственно, мл; 0,0053 — количество Na_2CO_3, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора NaOH, г; m расшифровано выше
Отвешивают на аналитических весах около 0,5 г технического продукта (1 г для продукта I сорта), смывают в стакан 40 мл 4 н. соляной кислоты и доводят до кипения при перемешивании. Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл, в которую предварительно всыпают 1,5 г ортоборатной кислоты, используя для споласкивания 40 мл воды. После растворения ортоборатной кислоты и охлаждения доводят объем до метки 2 н. раствором соляной кислоты. Смесь фильтруют через плотный фильтр (синяя лента), отбрасывая первые порции. Фотометрируют, наливая в правую кювету до риски анализируемый раствор, а в левую — дистиллированную воду. Включают фотоэлемент и устанавливают оптическое равновесие при положении правого барабана $D = 0$ для приборов ФЭК-М и ФЭК-Н и $D = 0{,}1$ для прибора ФЭК-56. Выключают фотоэлемент и устанавливают на правом барабане для приборов ФЭК-М и ФЭК-Н оптическую плотность $D = 0{,}1$, а для прибора ФЭК-56 оптическую плотность $D = 0$. Затем в центр правой кюветы приливают 5 мл раствора хлорида бария из пипетки, положение которой фиксировано; одновременно включают секундомер. Периодически включая фотоэлемент, определяют по секундомеру время достижения стрелкой гальванометра положения «0», в приборе ФЭК-56 это соответствует смыканию частей сектора на индикаторной лампе. По калибровочному графику определяют концентрацию сульфатных ионов в анализирующем растворе.	$X_3 = \frac{a \cdot 1{,}4791 \cdot 100}{m \cdot 1000}$, где X_3 — содержание сульфата натрия, %; a — содержание сульфат-ионов, найденное по графику, г; 1,4791 — коэффициент пересчета сульфат-ионов в сульфат натрия; m расшифровано выше

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Содержание нерастворимого в воде остатка	Вода дистиллированная. Плотные бумажные фильтры (синяя лента)	Бюксы для взвешивания; стаканы химические на 300 мл; воронки химические; тигли фарфоровые; эксикатор. Аналитические весы; сушильный шкаф; электроплитка
Содержание влаги	—	Бюксы для взвешивания; эксикатор. Технохимические весы; сушильный шкаф

6.2.9.2. Методы анализа кремнефтористых соединений

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Определение кремнефтористого аммония (кремнефтори		
Содержание кремнефтористого аммония	Формалин технический, нейтрализованный до розовой окраски 0,1 н. раствором гидроксида натрия по фенолфталеину; 0,5 н. раствор гидроксида натрия; 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина; вода дистиллированная	Бюкс для взвешивания; воронка химическая; колба коническая на 250 мл; бюретка на 25 мл; пипетка на 10 мл. Аналитические весы

Продолжение

Методика	Расчет
Для построения калибровочного графика в стаканчики отмеривают из бюретки 3, 4, 5, 6, 7, 8 и 10 мл образцового раствора. Обрабатывают эти пробы, как указано в методике измерений, и аналогично фотометрируют. По полученным данным строят график: абсцисса — логарифм концентрации сульфат-ионов, ордината — логарифм времени в секундах. В отобранных пробах соответственно содержится 1,44; 1,92; 2,40; 2,88; 3,36, 3,84 и 4,80 мг SO_4^{2-}. Градуировочный график воспроизводят при смене реактивов и резких изменениях температуры воздуха	
Отвешивают на аналитических весах около 1 г товарного продукта, смывают в стакан 100 мл воды, нагревают до кипения и фильтруют. Промывают фильтр горячей водой, помещают в предварительно просушенный и взвешенный фарфоровый тигель, сушат в сушильном шкафу при 110° С до постоянной массы и после охлаждения в эксикаторе взвешивают	$X_4 = \frac{m_1 \cdot 100}{m}$, где X_4 — содержание нерастворимого в воде остатка, %; m_1 — масса высушенного остатка, г; m — масса навески товарного продукта, г
Отвешивают 3—5 г товарного продукта в предварительно высушенном и взвешенном бюксе. Сушат в сушильном шкафу при 105—110° С до постоянной массы и после охлаждения в эксикаторе взвешивают	$X_5 = \frac{(m - m_1) \cdot 100}{m}$, где X_5 — содержание влаги, %; m и m_1 расшифрованы выше

Методика	Расчет
да аммония) (ГОСТ 10129—62)	
Отвешивают на аналитических весах около 0,5 г товарного продукта, смывают в коническую колбу 40 мл воды, прибавляют 10 мл раствора формалина и 5—7 капель раствора фенолфталеина; титруют раствором гидроксида натрия	$X_1 = \frac{V_1 \cdot 0{,}01483 \cdot 100}{m} - 1{,}236 X_2$, где X_1 — содержание кремнефтористого аммония, %; X_2 — содержание свободной кислоты, % (см. ниже); V_1 — объем 0,5 н. раствора гидроксида натрия, мл; m — масса навески, г; 0,01483 — количество $(NH_4)_2SiF_6$, соответствующее 1 мл 0,5 н. раствора NaOH, г; 1,236 — коэффициент, учитывающий наличие в товарном продукте свободной кислоты

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Содержание свободной кислоты	0,1 н. раствор гидроксида натрия; хлорид калия х. ч.; 0,1%-ный спиртовой раствор метилового желтого и 0,1%-ный спиртовой раствор метилового голубого; смешанный индикатор (приготовляют смешением равных объемов растворов этих двух индикаторов), хранят в темной склянке; вода дистиллированная. Бумага фильтровальная	Большое часовое стекло; воронка химическая; колбы конические на 250 мл; мерная колба на 250 мл; пипетка на 100 мл; микробюретка на 2 мл. Весы технохимические
Содержание влаги	—	Бюкс для взвешивания. Технохимические весы; сушильный шкаф; эксикатор

6.2.10. Методы анализа фосфатов

6.2.10.1. Методы анализа тринатрийфосфата (ГОСТ 201—76)

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Содержание общего P_2O_5	0,1 н. раствор соляной кислоты; 0,1 М раствор лимонной кислоты; 0,2 М раствор гидроортофосфата натрия; 0,1 н. раствор гидроксида натрия; 1%-ный спиртовой раствор тимолфталеина; тимол; 0,2%-ный раствор бромкрезолового зеленого (0,2 г индикатора растворяют в 6 мл раствора гидроксида натрия, добавляют 5 мл спирта и доводят дистиллированной водой объем до 100 мл);	Колба мерная на 250 мл; пипетки на 0,5, 10, 15, 25 мл; бюретки на 25 мл; колбы конические на 250 мл; часовое стекло; воронка химическая. Аналитические весы; плитка электрическая

Продолжение

Методика	Расчет
Отвешивают 10 г товарного продукта, смывают навеску 200 мл воды в мерную колбу на 250 мл, добавляют 5 г хлорида калия, взбалтывают и после растворения доводят объем до метки. Фильтруют через сухой фильтр, отбрасывая первые порции. 100 мл фильтрата вливают в коническую колбу, добавляют 4 капли смешанного индикатора и титруют 0,1 н. раствором гидроксида натрия из микробюретки до обесцвечивания	$X_2 = \frac{V_2 \cdot 0{,}0072 \cdot 250}{m}$, где X_2 — содержание свободной кислоты, %; V_2 — объем 0,1 н. раствора NaOH, мл; 0,0072 — количество H_2SiF_6, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора NaOH, г; m расшифровано выше
Отвешивают 10 г товарного продукта и сушат в сушильном шкафу при температуре 100—105° С до постоянной массы. После охлаждения взвешивают. Пересчет содержания $(NH_4)_2SiF_6$ на сухое вещество в товарном продукте производят по формуле $X = \frac{X_1 \cdot 100}{100 - X_3}$	$X_3 = \frac{(m - m_1) \cdot 100}{m}$, где X_3 — содержание влаги, %; m_1 — масса навески после высушивания, г; m расшифровано выше

Методика	Расчет
На аналитических весах взвешивают около 5 г технического продукта, смывают в мерную колбу на 250 мл дистиллированной водой, не содержащей CO_2, и доводят объем до метки (раствор *А*). Для анализа отмеривают в конические колбы на 250 мл 2 аликвотные части раствора *А* (по 25 мл для двенадцативодного продукта и по 10—15 мл для одноводного продукта). В одну пробу добавляют 0,5 мл бромкрезолового зеленого и титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты до pH 4,4 (для сравнения окраски употребляют буферный раствор). В другую пробу вводят точно такой объем 0,1 н. соляной кислоты, какой израсходовали на титрование, нагревают смесь до кипения и кипятят 3—	$X_1 = \frac{V_1 \cdot 0{,}007097 \cdot 250 \cdot 100}{V \cdot m}$, где X_1 — содержание P_2O_5, %; V_1 — объем аликвотной части раствора *А*, взятого для анализа, мл; V — объем 0,1 н. раствора NaOH, мл; m — масса навески, г; 0,007097 — количество P_2O_5, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора NaOH, г

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
	дистиллированная вода; буферная смесь с pH 4,4 (в коническую колбу на 250 мл отмеривают из бюретки 8,82 мл 0,2 М раствора Na_2HPO_4 и 11,18 мл 0,1 М раствора лимонной кислоты, приливают 80 мл бромкрезолового зеленого, проверяют pH на pH-метре; для длительного пользования нагревают до 60—70° С, добавляют 0,01 г тимола, закрывают резиновой пробкой и хранят в темном месте. Помутневшую смесь заменяют)	
Содержание нерастворимого в воде остатка	0,1%-ный раствор фенолфталеина в 60%-ном спирте; дистиллированная вода	Часовое стекло; стакан химический на 400 мл; стеклянный фильтрующий тигель типа ТФ ПОР 16; эксикатор. Технохимические весы; сушильный шкаф; плитка электрическая
Содержание мышьяка	Определение проводят по ГОСТ 10485—75, отбищим стандарту, если окраска бромнортутной буопыте с образцовым раствором,	
Содержание железа	Определение проводят по ГОСТ 10555—75,	

6.2.11. Методы контроля сорбентов

6.2.11.1. Методы контроля активированных углей

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Адсорбционная активность по иоду (ГОСТ 6217—74)	0,1 н. раствор иода в иодиде калия; 0,1 н. раствор тиосульфата натрия; 0,5%-ный раствор крахмала; дистиллированная вода	Цилиндр мерный на 100 мл; колбы конические на 250 мл; пипетка на 10 мл; бюретка на 25 мл; эксикатор. Сушильный шкаф; весы аналитические

Продолжение

Методика	Расчет
4 мин, охлаждают, добавляют 1—2 капли тимолфталеина и титруют 0,1 н. раствором гидроксида натрия до появления голубой окраски	
На технических весах взвешивают 10 г технического продукта, растворяют в стакане в 200 мл горячей воды; раствор кипятят 10 мин и фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель, предварительно промытый и высушенный при 100—110° С до постоянной массы. Промывают нерастворимый остаток горячей водой до исчезновения розовой окраски по фенолфталеину, высушивают тигель при 100—110° С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают	$$X_2 = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 100}{m},$$ где X_2 — содержание нерастворимого в воде остатка, %; m_1 и m_2 — масса фильтрующего тигля без осадка и с осадком соответственно, г; m расшифровано выше

рая для анализа 25 мл раствора *А* (см. п. 6.2.1.1). Образец считают отвечаюмаги будет слабее или одинакова с окраской такой же бумаги в контрольном содержащим 0,003 мг As

отбирая для анализа 10 мл раствора *А* (см. п. 6.2.1.1)

Методика	Расчет
Отвешивают около 1 г угля, предварительно высушенного при 110—115° С до постоянной массы. Навеску переводят в коническую колбу на 250 мл, добавляют 100 мл раствора иода в иодиде калия, закрывают пробкой и вручную взбалтывают через 1 мин в течение 30 мин. Дают отстояться, пипеткой отбира-	$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0{,}0127 \cdot 100 \cdot 100}{10m},$$ где X — адсорбционная активность угля, %; V_1 и V_2 — объемы 0,1 н. раствора тиосульфата, соответственно нара-

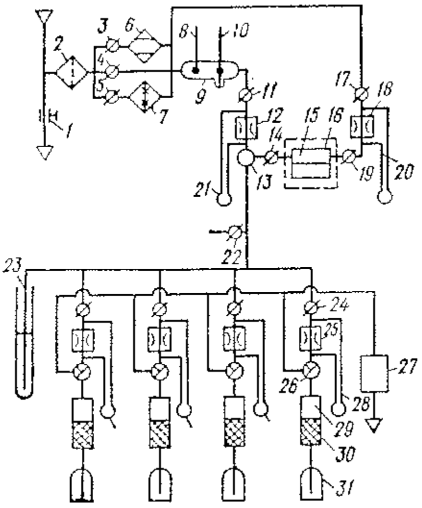


Рис. 6.11. Схема динамического прибора типа ДП-2:

1 — зажим для выпуска воздуха; *2* — очиститель воздуха (коробка для противогаза с фильтром); *3*, *4*, *5* и *11* — краны двухходовые с диаметром канала 10 мм; *6* и *7* — осушитель и увлажнитель; *8* — «сухой» термометр; *9* — трубка психрометра; *10* — влажный термометр; *12*, *18* и *25* — капилляры реометров «воздушного», «газового» и перед динамическими трубками; *13* — смеситель; *20*, *21* и *28* — дифманометры реометров; *14*, *17*, *19*, *22* и *24* — краны двухходовые с диаметром канала 5 мм; *15* и *16* — испаритель и термостаты; *23* — маностат; *26* — краны трехходовые; *27* — бачок поглотительный на выбросе; *29* — динамические трубки; *30* — пробы сорбента; *31* — индикаторные склянки Дрекселя.

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Динамическая активность по бензолу (ГОСТ 17218—71)	Бензол х. ч.; серная кислота х. ч.; индикаторный раствор, приготовляемый ежедневно (2 г высушенного при 105—110° С в течение 3 ч нитрита натрия растворяют в 100 мл серной кислоты); дистиллированная вода	Цилиндр мерный на 100 мл; бюксы для взвешивания; колбы на 100—250 мл с притертыми пробками. Динамический прибор типа ДП-2 (рис. 6.11 и 6.12); шкаф сушильный; весы технические до 1 кг; термометр; секундомер

Продолжение

Методика	Расчет
ют 10 мл раствора в коническую колбу на 250 мл и титруют раствором тиосульфата (в конце добавляя раствор крахмала) до исчезновения окраски	сходованного на титрование исходного раствора иода и обработанного углем, мл; m — навеска угля, г; 0,0127 — количество иода, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, г

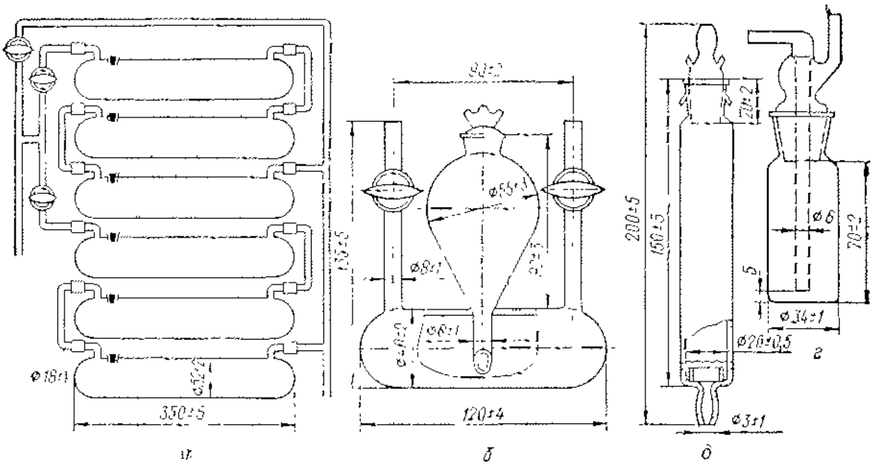


Рис. 6.12. Детали динамического прибора:
а — регулятор влажности (осушитель и увлажнитель); *б* — испаритель; *в* — динамическая трубка; *г* — индикаторная склянка Дрекселя.

Прибор устанавливают в вытяжном шкафу, подсоединяют к сети сжатого воздуха, три нижних сосуда осушительно-увлажнительной системы (рис. 6.12,*а*) заполняют серной кислотой (1/3 объема) и три верхних — дистиллированной водой (1/2 объема), насыпают в поглотительный бачок активный уголь, наливают в индикаторные склянки (рис. 6.12,*г*) по 15 мл индикаторного раствора, проверяют герметичность прибора (подключают к открытому крану *22* (см. рис. 6.11) аспиратор — при герметичности прибора вытекание воды из аспиратора быстро прекращается).

В динамические трубки (рис. 6.12,*в*) при непрерывном плавном их поворачивании насыпают малыми порциями пробы угля до отметки, заданной в стандарте, постукивая резиновым молоточком по стенке трубки под углом 70° к горизонтали; закрывают динамические трубки пробками, шлифы которых

$$C_0 = \frac{m_1 - m_2}{Vt},$$

где C_0 — средняя концентрация бензола за время испытания, мг/л; m_1 и m_2 — масса испарителя до и после испытания, мг; V — суммарный объемный расход воздуха по показаниям реометров *20* и *21*, л/мин; t — время пропускания воздуха через испаритель, мин.

При отклонениях средней концентрации бензола от заданной (18 мг/л) более чем на 1 мг/л динамическую активность сорбента Q_0 вычисляют по формуле

$$Q_0 = Q\frac{C}{18},$$

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Равновесная активность по толуолу (ГОСТ 8703—74)	Толуол х. ч.; силикагель или осушитель типа ОС; дистиллированная вода	Динамический прибор типа ДП-2 (см. рис. 6.11 и 6.12); интерферометр ИТР-1 с камерой длиной не менее 250 мм; хроматограф или термохимический газоанализатор типа СГ-13, градуированный по парам толуола; секундомер

Продолжение

Методика	Расчет
смазаны вазелином, трехходовые краны *26* (см. рис. 6.11) поворачивают в положение на поглотительный бачок. Включают термостат *16*, устанавливают заданную температуру, помещают в него взвешенный испаритель с бензолом (рис. 6.12,*б*) и регулируют режим работы динамического прибора в следующих условиях: концентрация бензола в паровоздушном потоке 18±1 мг/л; удельный объемный расход паровоздушной смеси 0,5±0,01 л/(мин · см^2); относительная влажность воздушного потока 50±2%; температура паровоздушного потока 20±3° С. При регулировке режима открывают зажим *1* и кран сети сжатого воздуха, кранами *3*, *4*, *5* устанавливают необходимую влажность воздуха по психрометру, зажимом *1* и кранами *24* по показаниям реометров *28* корректируют объемные расходы воздуха на каждую динамическую трубку (суммарный расход воздуха показывает реометр *21*). Открывая кран *17*, а затем краны *14* и *19*, направляют часть воздуха через испаритель (расход определяют по реометру *20*). Поворотом кранов *26* направляют паровоздушный поток в динамические трубки, одновременно включая секундомер; в момент проскока паров бензола, который фиксируют по окрашиванию индикаторного раствора, соответствующим краном *26* направляют поток паровоздушной смеси в поглотительный бачок. Во время испытаний наблюдают за расходом, влажностью и температурой воздуха, а также за температурой воды в термостате. После проскока паров бензола во всех динамических трубках испаритель вынимают из термостата, вытирают насухо и взвешивают; динамический прибор продувают чистым воздухом в течение 5 мин	где Q — значение, найденное в опытах, мин; C — фактическая концентрация бензола, мг/л
Подготовка прибора аналогична описанной выше. В динамические трубки помещают две навески угля по 5±0,01 г, взвешивают, закрывают пробками и помещают в прибор с повернутыми на поглотительный бачок кранами. Заполняют толуолом испаритель (грушевидный резервуар на 3/4, нижний — до верхнего скоса подводящей трубки), взвешивают с точностью ±0,01 г, помещают в термостат (температура в пределах 15—25° С) и выдерживают 15 мин.	$X_1 = \dfrac{(m_2 - m_1)\,\rho}{m}$, где X_1 — равновесная активность, г/дм^3; m_1 — масса динамической трубки до насыщения, г; m_2 — то же после насыщения, г; ρ — насыпная плотность (см. ниже); m расшифровано выше

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Суммарный объем пор по влагоемкости (ГОСТ 17219—71)	Вода дистиллированная. Фильтры бумажные	Колба Бунзена на 250—500 мл; воронка для отсасывания № 2; открытый ртутный манометр; склянка двухгорлая; водоструйный насос; кран стеклянный с отверстием 6—8 мм; зажим; колбы конические на 250 мл; цилиндры мерные на 100 мл; бюксы широкие; шпатель фарфоровый. Весы технические; секундомер; сушильный шкаф; плитка электрическая

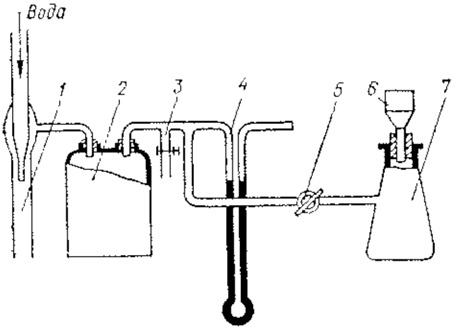


Рис. 6.13. Схема прибора для определения суммарного объема пор по влагоемкости:

1 — водоструйный насос; *2* — буферная склянка; *3* — зажим для впуска воздуха; *4* — ртутный манометр; *5* — кран одноходовой; *6* — воронка Бюхнера; *7* — колба Бунзена.

Насыпная плотность		Определение проводят по
Размер зерен		Определение проводят по

Продолжение

Методика	Расчет
Устанавливают заданный режим: концентрация паров толуола в паровоздушном потоке 10±1 мг/л; удельный объемный расход паровоздушной смеси 1,0±0,01 л/(мин×$\times$см^2); температура динамических трубок 15±1° С; температура паровоздушного потока и окружающей среды 20±2° С; относительная влажность подаваемого воздуха не более 30%. Поворотом трехходовых кранов направляют паровоздушную смесь в динамические трубки и включают секундомер. Через 20 мин проверяют газоанализатором через кран *22* (см. рис. 6.11) концентрацию паров толуола в исходной смеси и за динамическими трубками. При равенстве этих величин испаритель и динамические трубки отключают и взвешивают	
Собирают вакуумную установку по схеме, приведенной на рис. 6.13. Пробу активированного угля, полученную на универсальном механическом делителе (см. п. 6.2.11.2), отсеивают от пыли, сушат в течение 1 ч при 110±5° С слоем толщиной до 50 мм. Отбирают в мерный цилиндр 10±0,1 мл угля, пересыпают в предварительно взвешенный бюкс, закрывают крышкой и взвешивают с точностью ±0,01 г. Навеску высыпают в коническую колбу, заливают 100 мл воды, кипятят 15±1 мин, добавляют воду до первоначального объема и охлаждают содержимое колбы до 20±2° С. На дно воронки укладывают фильтр, смачивают его водой и, включив насос, создают разрежение в системе 60±5 мм рт. ст. при закрытом кране; включив на мгновение кран, обеспечивают плотное прилегание фильтра к воронке. Содержимое колбы без потерь переносят на фильтр и разравнивают уголь шпателем. Поворачивают кран и начинают отсасывание воды; одновременно включают секундомер. Через 3 мин уголь ссыпают в бюкс, наклоняя колбу с воронкой при включенном водоструйном насосе; оставшиеся зерна снимают шпателем. Закрывают бюкс крышкой и взвешивают не позже чем через 3 мин после отсасывания	$V_\Sigma = \dfrac{m_1 - m}{m \cdot \rho}$, где V_Σ — суммарный объем пор, см^3/г; m — масса сухого угля, г; m_1 — масса влажного угля, г; ρ — плотность воды (до 35° С принимают равной 1 г/см^3)
ГОСТ 16190—70 (см. п. 6.2.11.2)	
ГОСТ 16187—70 (см. п. 6.2.11.2)	

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Зольность (ГОСТ 12596—67)	—	Тигли фарфоровые; щипцы тигельные; эксикатор. Муфельная печь электрическая с терморегулятором; термопара хромель—алюмель с гальванометром; весы аналитические
Влажность (ГОСТ 12597—67)	—	Бюксы; эксикатор. Сушильный шкаф; весы аналитические

Примечание. Для сравнения сорбционной способности различных марок углей зывает, сколько миллиграммов активированного порошкообразного угля необходимо доба- в течение 1 ч. Чем ниже фенольное число, тем выше сорбционная способность угля; хоро- воды, имеет фенольное число меньше 15. Полную характеристику активированного угля

6.2.11.2. Методы испытания сорбентов [ГОСТ 16187—70

Описанные ниже методы определения физических показателей — фракционного состава, механической прочности при истирании и насыпной плотности — применяются для контроля качества производимой продукции.

При подготовке проб к проведению этих определений проводят их сокращение с одновременным усреднением — разделение общей пробы на равные части (квартование) в универсальном делителе.

Метод определения фракционного состава основан на разделении пробы на фракции по диаметру частиц путем рассева с помощью набора сит в вибрационной установке. При определении прочности сорбента пробу подвергают механическому истиранию стальным стержнем во вращающемся с

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Сокращение и усреднение проб	—	Колбы плоскодонные на 250 мл; цилиндры мерные на 1000, 250, 100 мл; банки на 100—150 мл; стеклянная воронка с укороченной трубкой. Универсальный механический делитель (рис. 6.14); весы технические

Продолжение

Методика	Расчет
Отвешивают в предварительно прокаленных до постоянной массы тиглях около 1 г растертого угля и ставят их на под холодной или нагретой до 300° С муфельной печи. Прокаливают при 800±25° С в течение 2—2,5 ч, охлаждают на воздухе 5 мин, затем переносят в эксикатор и после полного остывания взвешивают. Повторяют прокаливание в течение 30 мин несколько раз до постоянной массы	$A = \frac{m \cdot 100 \cdot 100}{m_1 \cdot (100 - W)}$, где A — зольность, %; m — масса золы, г; m_1 — масса навески, г; W — влажность угля, % (см. ниже)
Отвешивают в предварительно высушенных и взвешенных бюксах около 1 г угля, помещают бюксы в сушильный шкаф с температурой 105—110° С на 1 ч, затем вынимают, охлаждают в эксикаторе и взвешивают	$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} 100$, где W — влажность, %; m, m_1 и m_2 — массы соответственно бюкса, бюкса с навеской и бюкса с навеской после высушивания, г

целесообразно пользоваться так называемым фенольным числом. Фенольное число пока-
вить для снижения концентрации фенола в 1 л воды с 0,1 до 0,111 мг при перемешивании
ший уголь, применяемый для удаления веществ, обусловливающих привкусы и запахи
получают по изотермам адсорбции (см. п. 7.12.1).

ГОСТ 16188—70, ГОСТ 16189—70 и ГОСТ 16190—70)

определенной скоростью стальном барабане. Мерой прочности на истирание является отношение массы отсеянного нераспыленного сорбента к массе пробы. Определение насыпной плотности основано на установлении массы сорбента, занимающего определенный объем при нормированном уплотнении пробы. Настоящие методы применимы для испытания гранулированных сорбентов с диаметром частиц 0,5—6,0 мм и длиной до 10 мм (определение насыпной плотности — для сорбентов с размером частиц 0,05—10 мм).

При испытаниях силикагеля применяется специальная аппаратура (см. п. 6.2.11.3).

Методика	Расчет
В делитель устанавливают обойму с 4 или 8 секторами. Пробу сорбента объемом до 1000 мл, удовлетворяющую требованиям стандарта по влажности, загружают в бункер, разравнивают и, включив электродвигатель, быстрым поворотом ручки клапана против часовой стрелки до упора открывают воронку. После полного высыпания сорбента закрывают воронку и выключают электродвигатель. Вынимают обойму и из каждого сектора отбирают необходимый объем сорбента; пробы меньшего объема получают	—

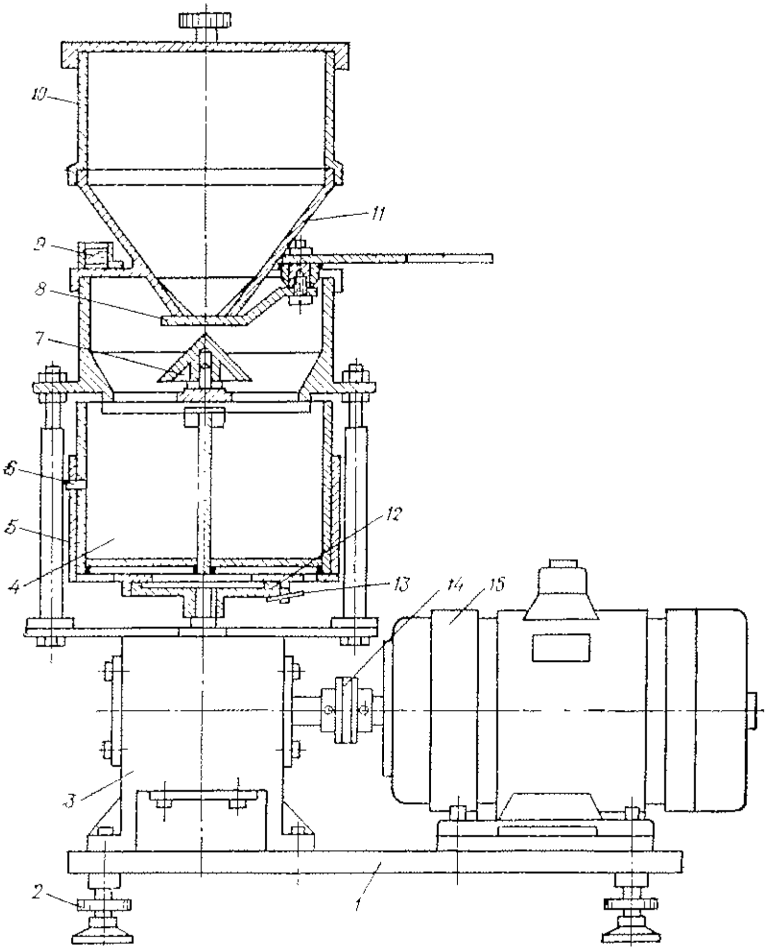


Рис. 6.14. Универсальный механический делитель проб сорбентов:

1 — основание; *2* — установочные винты; *3* — редуктор; *4*, *5* и *6* — сектор, обойма и фиксатор; *7* — усреднительный конус; *8* — клапан; *9* — уровень; *10* — бункер с воронкой; *11* — дополнительный конус; *12* — тарелка; *13* — пружина; *14* — муфта; *15* — электродвигатель.

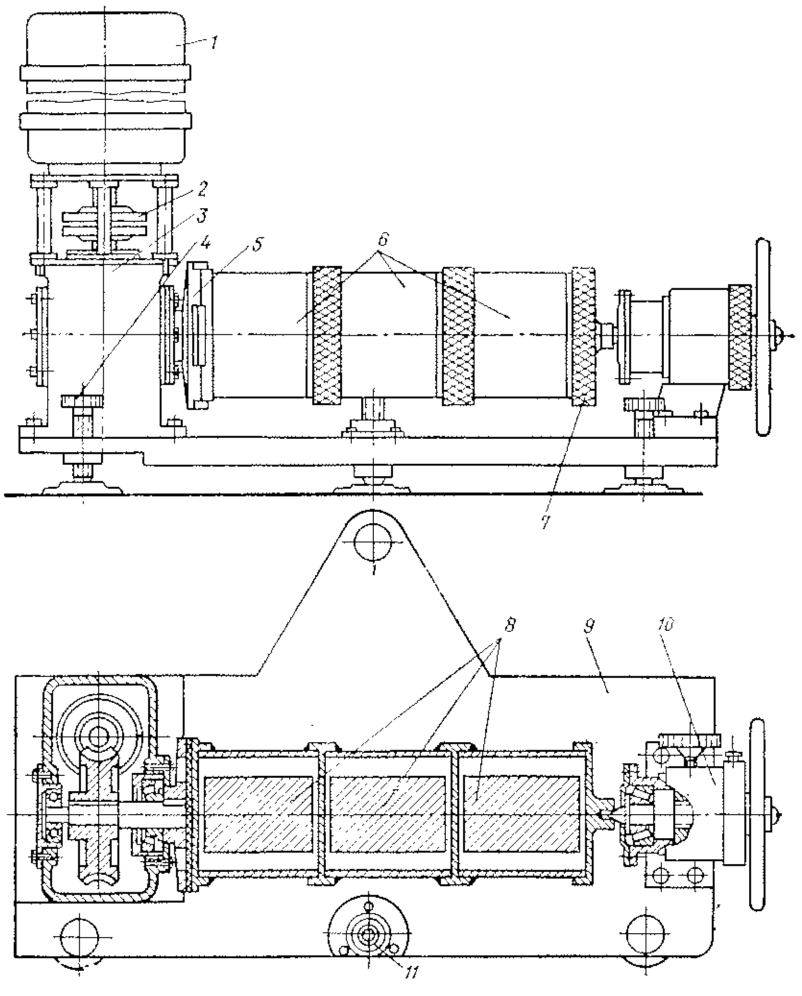


Рис. 6.15. Прибор для определения прочности сорбентов при истирании:

1 — электродвигатель; *2* — муфта; *3* — редуктор; *4* — установочные винты; *5* — планшайба; *6* — барабаны; *7* — крышка; *8* — истирающие стержни; *9* — основание; *10* — задняя бабка; *11* — уровень.

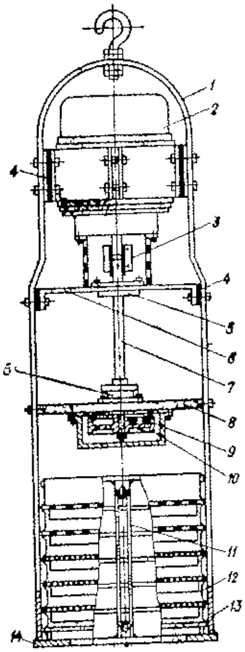


Рис. 6.16. Вибрационное сито для определения фракционного состава сорбентов:

1 — рама; *2* — электродвигатель; *3* — мягкая муфта; *4* — резиновые прокладки; *5* — шарикоподшипники; *6* — верхняя площадка; *7* — неуравновешенный валик; *8* — нижняя площадка; *9* — груз; *10* — тарелка груза; *11* — резиновые кольца; *12* — сита; *13* — поддон; *14* — основание рамы.

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы	
Фракционный состав	—	Банки на 150 мл; колбы плоскодонные на 250 мл. Вибрационное сито (рис. 6.16); универсальный механический делитель (см. выше); весы технические; секундомер	
Прочность при истирании	—	Прибор для проведения истирания (рис. 6.15): скорость вращения барабанов 75 об/мин, диаметр и длина их 80 мм, масса стержня 1200 ± 2 г, диаметр — 50 мм, длина — 78 мм; вибрационное сито и механический делитель (см.	

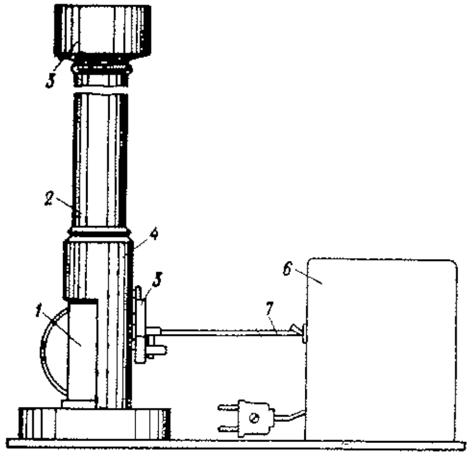


Рис. 6.17. Плотномер типа ПС-1 для определения насыпной плотности сорбентов:

1 — мерный цилиндр вместимостью 100 см³; 2 — держатель; 3 — бункер; 4 — корпус; 5 — кулачок; 6 — электропривод; 7 — гибкий вал.

Продолжение

Методика	Расчет
дальнейшим сокращением содержимого одного сектора делителя	
Пробы подготавливают на делителе так, чтобы их массы составляли 100—110 г для сорбентов с преобладающим диаметром частиц 1—1,5 мм и выше и 10—12 г для сорбентов с диаметром частиц 0,5—1,0 мм. Для первых масса навески для рассева 50±±0,1 г, для вторых — 5±0,05 г. Каждую навеску высыпают на середину верхнего сита и просеивают первую группу сорбентов в течение 1 мин, вторую — в течение 3 мин. Комплект сит снимают с прибора и остаток сорбента из каждого сита взвешивают без потерь с точностью ±0,05 г	$$X = \frac{m_1}{m} 100,$$ где X — содержание частиц сорбента данной фракции, %; m_1 — масса сорбента на данном сите после просеивания, г; m — масса навески сорбента, г
Пробы объемом 120—130 мл подготавливают однократным делением на универсальном делителе общей однолитровой пробы сорбента, влажность которого не должна превышать 3%. Отобранную пробу просеивают на вибрационном сите (см. выше), из доминирующей фракции подготавливают пробы для истирания: масса навески должна быть равна 1/20 части массы сорбента в 1 л (на-	$$П = \frac{m_1}{m} 100,$$ где $П$ — прочность сорбента, %; m_1 — масса навески сорбента после опыта, оставшаяся на сите после просеивания, г; m — масса навески до опыта, взятая с сита после просеивания, г

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
		выше); весы технические; секундомер
Насыпная плотность	—	Плотномер типа ПС-1 (рис. 6.17); универсальный механический делитель; весы технические

6.2.11.3. Методы контроля силикагеля (ГОСТ 3956—54)

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Размер зерен	—	Аппарат для рассева (рис. 6.18) с круговым движением сит в горизонтальной плоскости (150 встряхиваний в 1 мин); набор сит по ГОСТ 214—70 и ГОСТ 3584—73; технические весы; секундомер
Механическая прочность	—	Стальные шаровые мельницы с внутренним диаметром 80 мм и длиной 125 мм, закрываемые с обеих сторон навинчивающимися крышками, с пятью стальными шариками диаметром 22 ± 0,4 мм и массой 215 ± 5 г внутри каждой мельницы (рис. 6.19); сушильный шкаф; технические весы

Продолжение

Методика	Расчет
сыпной плотности). В поставленный на стол барабан вкладывают стержень и высыпают первую навеску, навинчивают второй барабан, в который также вкладывают стержень и высыпают вторую навеску; третий барабан навинчивают без стержня. Вставляют блок барабанов в планшайбу прибора и поджимают его задней бабкой. Включают электродвигатель и секундомер. Через 3 мин прибор останавливают, разъединяют барабаны, количественно переносят сорбент на сито, просеивают и взвешивают остаток	
Пробы объемом 120—140 мл получают однократным делением однолитровой пробы на универсальном делителе. Заполняют бункер ялотномера отобранной пробой, включают электродвигатель и вращают кулачок прибора со скоростью 100—200 об/мин до тех пор, пока весь сорбент высыплется. Извлекают мерную емкость из держателя и определяют массу содержащегося в ней сорбента	$\rho_1 = 10 \cdot \rho(100 - W)$, где ρ_1 — насыпная плотность сорбента, высушенного до постоянной массы, г/дм^3; ρ — насыпная плотность в условиях определения, г/дм^3; W — влажность образца, %

Методика	Расчет
Отвешивают 50 г силикагеля, помещают на верхнее сито собранного набора, закрывают крышкой и укрепляют на аппарате для рассева. Одновременно включают аппарат и секундомер; через 1 мин их останавливают, разбирают набор сит и поочередно взвешивают фракции силикагеля, собранные на поддоне и ситах	$X_1 = \frac{m_1 \cdot 100}{m}$, где X_1 — содержание зерен данного размера, %; m_1 — масса остатка на сите или поддоне, г; m — масса навески, г
Отвешивают 35—40 г мелкопористого или 20—25 г крупнопористого силикагеля, предварительно высушенного при 150±5° С и отсеянного от мелочи через сито с отверстиями 1 мм. Навеску загружают в барабаны шаровых мельниц с вложенными в них стальными шариками, завинчивают крышки и помещают в станок, имеющий два валика, приводимые в движение с помощью шкивов и ременной передачи электродвигателем (50 оборотов в 1 мин). После 15 мин вращения барабан снимают, развинчивают, вынимают стальные шарики, содержимое высыпают на сито с отверстиями 1 мм, просеивают и взвешивают оставшийся на сите силикагель	$X_2 = \frac{m_2 \cdot 100}{m}$, где X_2— условная механическая прочность, %; m_2 — масса остатка на сите, г; m расшифровано выше

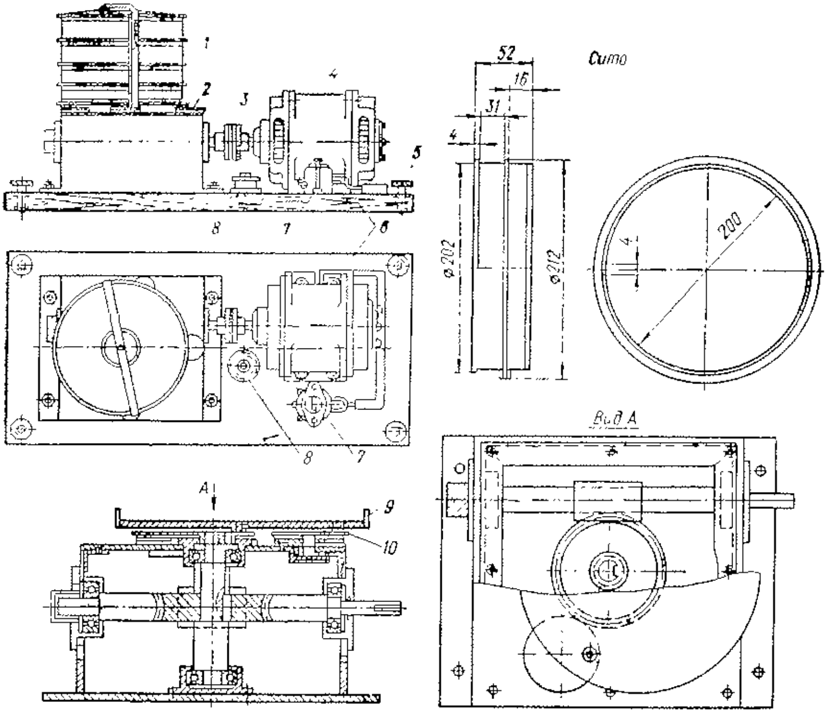


Рис. 6.18. Аппарат для рассева с круговым движением сит:
1 — сита; *2* — редуктор; *3* — муфта; *4* — электродвигатель; *5* — установочный винт; *6* — основание; *7* — выключатель; *8* — уровень; *9* — площадка для сит; *10* — эксцентрик.

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Насыпная масса	—	Цилиндр мерный на 100 мл. Технические весы; сито с отверстиями 1 мм
Содержание влаги	—	Бюксы для взвешивания; эксикатор. Сушильный шкаф; аналитические весы

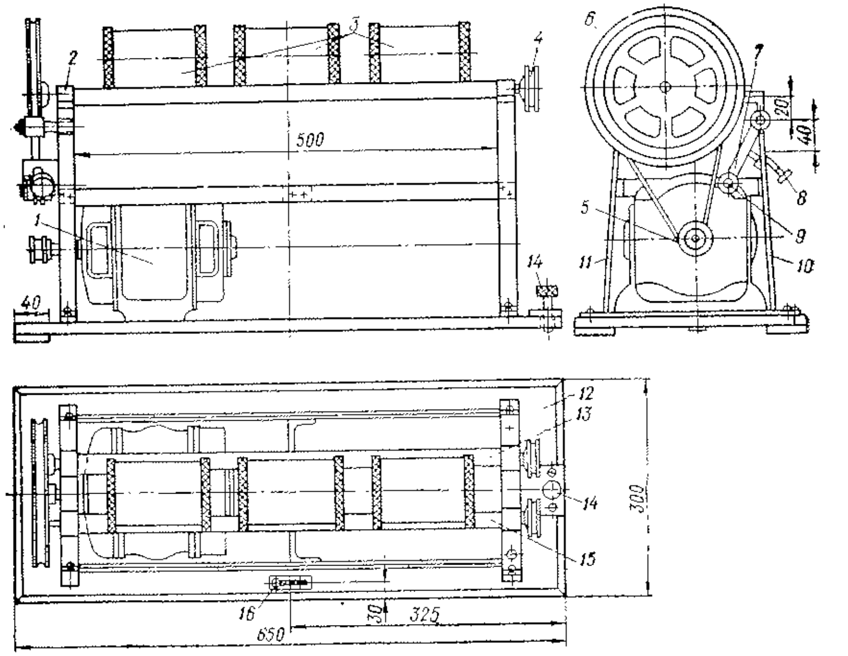


Рис. 6.19. Лабораторная шаровая мельница:

1 — электродвигатель; 2 — рама; 3 — барабаны; 4, 5 и 6 — шкивы; 7 — вилка; 8 — прижимочный винт; 9 — натяжной ролик; 10, 11 — стойки; 12 — основание; 13 и 15 — валики; 14 — установочный винт; 16 — уровень.

Продолжение

Методика	Расчет
Просеянный на сите силикагель насыпают порциями в предварительно взвешенный мерный цилиндр на 100 мл (наклонённым цилиндром постукивают о крышку стола). Наполненный до метки цилиндр взвешивают	$X_3 = \frac{m(100 - X_4) \cdot 10}{100}$, где X_3 — насыпная масса, г/л; X_4 — содержание влаги, %; m расшифровано выше
Берут навески по 1—1,5 г силикагеля в бюксах, сушат при 150±5° С до постоянной массы и взвешивают, предварительно охладив в эксикаторе	$X_4 = \frac{(m_3 - m_4) \cdot 100}{m}$, где X_4 — содержание влаги, %; m_3 и m_4 — массы бюкса с силикагелем до и после высушивания, г; m расшифровано выше

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Влагоемкость силикагеля	Растворы серной кислоты: 58%-ный для получения воздуха с 20%-ной влажностью; 48%-ный для получения воздуха с 50%-ной влажностью; 30%-ный для получения воздуха с 60%-ной влажностью; 0—0,1%-ный для получения воздуха со 100%-ной влажностью	Установка для определения влагоемкости силикагеля (рис. 6.20), размещенная в термостате (20° С); динамические трубки (см. рис. 6.12); лабораторный компрессор или воздуходувка; сушильный шкаф; аналитические весы

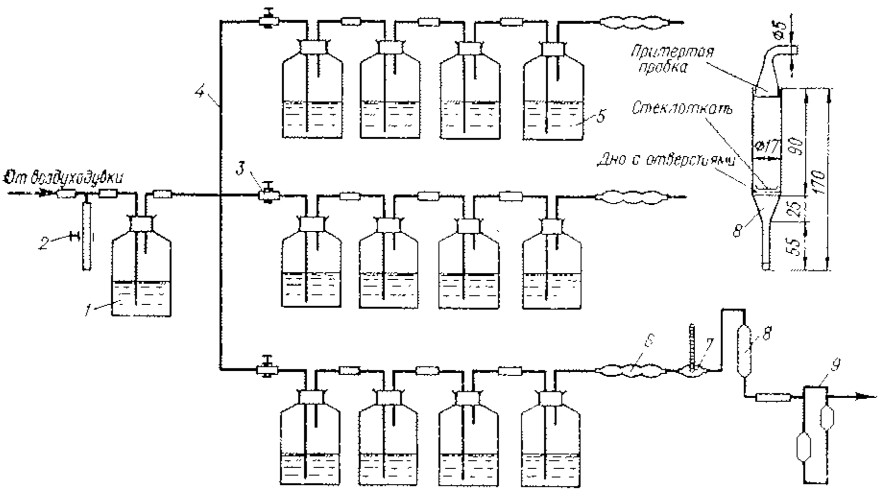


Рис. 6.20. Схема прибора для определения влагоемкости силикагеля:

1 — склянка для воды; *2*, *3* — винтовые зажимы; *4* — гребенка; *5* — склянки для растворов кислоты вместимостью 0,5 л; *6* — трубка для стеклянной ваты; *7* — тройники (карманы) с термометрами; *8* — динамическая трубка; *9* — реометр.

6.2.11.4. Методы контроля активной окиси алюминия (оксида алюминия)

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Механическая прочность	—	Цилиндр мерный на 50 мл. Шаровые мельницы (см. п. 6.2.11.3); технические весы; сито с отверстиями 4 мм

Продолжение

Методика	Расчет
В динамические трубки помещают по 1,5—2,0 г предварительно высушенного при 150±±5° С силикагеля, укрепляют трубки в схеме установки после карманов с термометрами. В склянке *1* должна находиться вода для полного насыщения воздуха влагой при 20°C (упругость пара 17,535 мм рт. ст.), а в четырех последовательно подключенных склянках *5* в каждом ряду помещается серная кислота с концентрацией, обеспечивающей получение воздуха с заданной относительной влажностью. Склянки заполняются кислотой на половину их объема; концентрация кислоты в склянках *5* проверяется после каждых двух определений влагоемкости. При пуске установки закрывают пробкой склянку с водой *1* и включают воздуходувку при полностью открытом зажиме *2*; открывают зажимы *3* и, перекрывая зажим *2*, устанавливают скорость пропускания воздуха через динамические трубки 2—2,5 л/мин под давлением 10 мм рт. ст. Динамические трубки периодически взвешивают: для мелкопористого образца первое взвешивание проводят через 3 ч, повторные — через каждый час; для крупнопористого образца первое взвешивание через 5 ч, последующие через 1,5—2 ч. После достижения влагоемкости, отвечающей стандарту, определение заканчивают. При отключении установки вначале полностью открывают зажим *2*, вынимают пробку из склянки *1* и, закрыв зажимы *3*, останавливают воздуходувку	$X_6 = \frac{(m_5 - m)\cdot 100}{m}$, где X_6 — влагоемкость, %; m_6 — масса силикагеля после определения, г; m расшифровано выше

(ГОСТ 8136—56)

Методика	Расчет
Анализируемый товарный продукт измельчают до размера частиц 4—6 мм и просеивают через сито с отверстиями 4 мм; оставшейся на сите фракцией заполняют цилиндр вместимостью 50 мл до метки, отмеренное количество взвешивают и засыпают в шаровую мельницу. После 15 мин вращения со-	$X_1 = \frac{m_1 \cdot 100}{m}$, где X_1 — условная механическая прочность, %; m_1—масса оставшейся на сите фракции, г; m — масса навески, г

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Насыпная масса	—	Цилиндр мерный на 100 мл. Сушильный шкаф; технические весы
Потеря при прокаливании	—	Чашка фарфоровая; эксикатор. Сушильный шкаф; муфельная печь; весы аналитические
Содержание железа	25%-ный раствор азотной кислоты; реактивы для определения железа колориметрическим методом (см. п. 6.2.1.1); дистиллированная вода	Стакан химический на 100 мл; колба мерная на 250 мл; воронка химическая; пипетка на 5 мл и другая посуда, перечисленная в п. 6.2.1.1. Аналитические весы

6.2.12. Определение качества ионообменных материалов

6.2.12.1. Общие испытания ионитов

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Зернение товарного ионита	—	Набор сит с размерами ячеек 0,25; 0,5; 0,7; 1; 1,2; 1,4; 1,7 мм; рассевочный аппарат (см. рис. 6.18); весы технические
Содержание влаги в ионите	—	Бюксы для взвешивания; эксикатор. Весы технохимические; сушильный шкаф

Продолжение

Методика	Расчет
держимое барабана (см. п. 6.2.11.2) просеивают через сито с отверстиями 4 мм и оставшуюся на сите фракцию взвешивают	
Измельченный до размера частиц 4—6 мм продукт высушивают в сушильном шкафу при 120° С и после охлаждения засыпают до метки в предварительно взвешенный мерный цилиндр на 100 мл. Цилиндр встряхивают и после заполнения взвешивают	$X_2 = (m_3 - m_2) \cdot 10$, где X_2 — насыпная масса, г/л; m_3 — масса цилиндра с Al_2O_3, г; m_2 — масса пустого цилиндра, г
Отвешивают во взвешенной фарфоровой чашке около 5 г предварительно высушенного до постоянной массы при 120° С оксида алюминия. Помещают чашку с навеской в муфельную печь и прокаливают до постоянной массы при 800° С	$X_3 = \frac{(m - m_4) \cdot 100}{m}$, где X_3 — содержание прокаленного остатка, %; m_4 — масса навески после прокаливания, г; m расшифровано выше
Отвешивают в химическом стакане на аналитических весах 2,5 г оксида алюминия, приливают 25 мл раствора азотной кислоты и кипятят до полного растворения навески. Раствор переводят через воронку в мерную колбу на 250 мл и доводят объем до метки дистиллированной водой; содержание железа определяют по п. 6.2.1.1	См. п. 6.2.1.1

Методика	Расчет
Отвешивают 100 г товарного ионита с точностью до 0,1 г, высыпают в набор сит, закрывают крышкой, устанавливают на рассевочный аппарат и включают его (140—150 ходов в 1 мин); после 5 мин встряхивания аппарат останавливают, вынимают сита и взвешивают образовавшиеся фракции	Процентное содержание фракций в техническом продукте равно массе этих фракций в граммах
Отвешивают около 3 г товарного ионита с точностью до 0,01 г в бюксах с притертыми крышками, высушивают до постоянной массы при температуре 100 ± 5° С и после охлаждения в эксикаторе взвешивают	$X_в = \frac{(m - m_1) 100}{m}$, где $X_в$ — содержание влаги, %; m и m_1 — навески ионита до и после высушивания, г

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Насыпная масса ионита	—	Мерный цилиндр на 100 мл. Весы технические; сито с отверстиями 0,25 мм
Масса набухшего ионита, занимающего объем 1 $м^3$	Дистиллированная вода; 10%-ный раствор карбоната натрия (около 300 мл) или 5%-ный раствор гидроксида натрия (около 400 мл); 5%-ный раствор аммиака (около 400 мл); 10%-ный раствор гидрокарбоната натрия (около 450 мл); 0,1%-ный раствор фенолфталеина в 60%-ном спирте	Мерный цилиндр на 250 мл; стакан химический на 500 мл. Весы технические; сито с отверстиями 0,25 мм

6.2.12.2. Методы испытания катионитов с заданным расходом регенерирующего

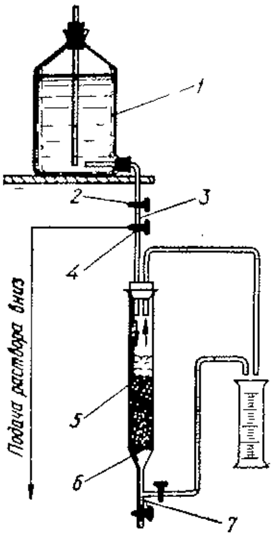
Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Динамическая обменная емкость по схеме Н-катионирования водного раствора $CaCl_2$	1%-ный раствор серной или соляной кислоты; 3,5 н раствор хлорида кальция; 0,1 н. раствор гидроксида натрия; 0,1%-ный раствор фенолфталеина в 60%-ном спирте; реа-	Цилиндры мерные на 250 мл и 1 л; бюретки, пипетки градуированные, колбы конические (см. пп. 4.3.2.1 и 4.3.5); стеклянный фильтр (рис. 6.21) из трубки диаметром 16,5 ±

Продолжение

Методика	Расчет
Отвешивают около 50 г товарного ионита с точностью до 0,1 г, предварительно отсеяв его на сите с отверстиями 0,25 мм от мелочи. Высыпают навеску в сухой мерный цилиндр на 100 мл, встряхивают, постукивая дном цилиндра о деревянную крышку стола до прекращения изменения объема, и измеряют объем	$G_{н} = m/V_1$, где $G_{н}$ — насыпная масса, т/м^3; V_1 — объем навески, мл; m расшифровано выше
50 г катионита, подготовленного для предыдущего определения, тонкой струей высыпают в мерный цилиндр на 250 мл, в который предварительно наливают 125 мл воды, заполняют цилиндр водой и оставляют на 24 ч. Перед замером объема набухшего катионита цилиндр плотно закрывают и переворачивают вверх дном, возвращают цилиндр в исходное положение, ставят его на стол и дают зернам ионита свободно осесть. Первый замер делают через 5 мин. Постукивая дном цилиндра о крышку стола, уплотняют слой катионита до прекращения изменения объема и делают второй замер.	$G_{в} = m/V_2$, где $G_{в}$ — масса набухшего ионита, занимающего объем 1 м^3, т/м^3; m — масса навески ионита, г; V_2 — объем, занимаемый пробой в воде, мл. $V_2 = \frac{V_1' + V_2'}{2}$, где V_1' и V_2' — объемы набухшего ионита в первом и втором замерах, мл
50 г анионита, подготовленного для определения насыпной массы, высыпают в стакан на 500 мл и заливают раствором нейтрализующего вещества (около 300 мл 10%-ного раствора карбоната натрия или соответствующие количества растворов других веществ, приведенных в колонке «Реактивы и материалы»). Пробу выдерживают в этом растворе 24 ч, периодически перемешивая, затем отмывают водой до отрицательной реакции на щелочь в промывных водах (проба на фенолфталеин). Пробу переносят в мерный цилиндр на 250 мл и проводят замеры так, как при испытании катионита	

вещества (ГОСТ 20255.2—74)

Методика	Расчет
Подготовка пробы и аппаратуры. Пробу набухшего катионита (24 ч), предварительно отсеянного мокрым методом по ГОСТ 10900—74, объемом 100 мл переносят в стеклянный фильтр и отмывают восходящим потоком воды от катионитовой пыли, обращая также внимание на удаление пузырьков воздуха. Прекращают	

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Рис. 6.21. Лабораторная фильтрующая установка для испытания ионитов: *1* — склянка с раствором (10—50 л); *2* — запорный кран; *3* — соединительный резиновый шланг; *4* — трехходовой кран; *5* — стеклянный фильтр; *6* — пористая стеклянная пластинка; *7* — нижний штуцер с кранами;	ктивы для определения кислотности воды (см. п. 4.3.2.1) и содержания в ней кальция (см. п. 4.3.5); дистиллированная вода	±0,5 мм и высотой не менее 850 мм
Динамическая обменная емкость по схеме H-катионирования водного раствора $NaHCO_3$	То же; 0,0035 н. раствор гидрокарбоната натрия; 0,05 н. раствор соляной кислоты	То же
Динамическая обменная емкость по схеме Na-катионирования водного раствора $CaCl_2$	8%-ный раствор хлорида натрия; 0,0035 н. раствор хлорида кальция; 0,004 н. раствор гидрокарбоната натрия; реактивы для определения щелоч-	Цилиндры мерные на 250 мл и 1 л; колбы конические, бюретки, пипетки градуированные (см. пп. 4.3.3, 4.3.5 и 4.3.23); стеклянный фильтр (см. рис. 6.21),

Продолжение

Методика	Расчет
подачу воды и дают катиониту осесть; избыток воды сливают, оставляя ее слой над катионитом 1—2 см. Проведение испытания. Регенерацию катионита производят раствором серной кислоты, пропуская ее сверху вниз со скоростью 5 м/ч (удельная нагрузка 10 л/(л·ч)). Для регенерации сульфоугля можно использовать соляную кислоту. Расход кислоты определяется по формуле $A_к = 147 ДОЕ_H V \cdot 10^{-6}$, где 147 — норма удельного расхода 100%-ной серной кислоты на 1 г-экв поглощенных катионов, г; $ДОЕ_H$ — утроенное значение ожидаемой динамической обменной емкости, г-экв/м³; V — объем пробы, мл. После регенерации катионит на фильтре отмывают (скорость фильтрации 10 м/ч) дистиллированной водой до момента, когда промывная вода будет иметь кислотность не выше 1 мг-экв/л и содержание ионов кальция не более 0,05 мг-экв/л. Проводят цикл Н-катионирования раствора хлорида кальция при скорости фильтрования 10 м/ч, отбирая пробы фильтрата по 1 л (250 мл) и определяя в них содержание кислоты и кальция. Заканчивают цикл при содержании кальция в фильтрате более 0,05 мг·экв/л. Регенерацию катионита и Н-катионирование повторяют, принимая $ДОЕ_H$ и расход 100%-ной кислоты на основании первого цикла. Повторение последующих циклов не производят, если расхождение результатов не превышает 5% среднего результата	$ДОЕ'_H = \frac{\Sigma V_1 C_{CaCl_2} \cdot 1000}{V}$; $K_1 = \frac{C_к W_1}{C_{CaCl_2} \Sigma V_1}$, где $ДОЕ'_H$ — динамическая обменная емкость Н-катионита, г · экв/м³; C_{CaCl_2} — концентрация раствора хлорида кальция, мг · экв/л; ΣV_1 — суммарный объем фильтрата, л; V — объем пробы катионита, мл; K_1 — фактический удельный расход кислоты на регенерацию, г/г · экв; $C_к$ — концентрация регенерирующего раствора кислоты, г/л; W_1 — объем кислоты, мл
Подготовку пробы катионита и его регенерацию см. выше. Проводят цикл Н-катионирования раствора гидрокарбоната натрия, титруя фильтрат 0,05 н. раствором соляной кислоты по метиловому оранжевому; заканчивают испытание при щелочности фильтрата более 0,15 мг-экв/л	$ДОЕ'_H = \frac{\Sigma V_1 C_{NaHCO_3} \cdot 1000}{V}$; $K_1 = \frac{C_к W_1}{C_{NaHCO_3} \Sigma V_1}$, где C_{NaHCO_3} — концентрация раствора гидрокарбоната натрия, мг · экв/л; остальные обозначения расшифрованы выше
Подготовленную пробу катионита промывают на фильтре водопроводной водой со щелочностью не ниже 3 мг·экв/л или раствором гидрокарбоната натрия в дистиллированной воде (3—4 мг·экв/). Промывку заканчивают, когда разность щелочности	$ДОЕ''_{Na} = \frac{\Sigma V_2 C_{CaCl_2} \cdot 1000}{V}$; $K_2 = \frac{C_{NaCl} W_2}{C_{CaCl_2} \Sigma V_2}$,

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
	ности воды (см. п. 4.3.3), содержания в воде кальция (см. п. 4.3.5) и хлоридов (см. п. 4.3.23); дистиллированная вода	загруженный пробой катионита
Химическая стойкость катионита по окисляемости фильтрата	Реактивы для определения перманганатной окисляемости воды (см. п. 4.3.27)	Колбы конические; бюретка; пипетки градуированные (см. п. 4.3.27)

6.2.12.3. Методы испытаний анионитов с заданным расходом

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Динамическая обменная емкость OH-анионита по водным растворам серной и соляной кислот (для слабоосновных анионитов)	4%-ный раствор гидроксида натрия; 0,0035 н. раствор соляной или серной кислоты; 0,1 н. раствор соляной кислоты; 0,01 н. раствор гидроксида натрия; 0,1%-ный раствор метилового оранжевого; 0,1%-ный раствор фенолфталеина в 60%-ном спирте; реактивы для определения в воде хлоридов (см. п. 4. 3. 23); дистиллированная вода	Цилиндры мерные на 1 л и 250 мл; колбы конические на 250 мл; стаканы химические на 500 мл; пипетки на 100 мл; бюретка на 25 мл; микробюретка на 2 мл. Стеклянный фильтр (см. рис. 6. 21) из трубки диаметром 16,5±0,5 мм и высотой не менее 850 мм

Продолжение

Методика	Расчет
исходной воды и фильтрата не будет превышать 10%; снижают уровень воды над катионитом до 5 см. Проводят регенерацию катионита раствором хлорида натрия, пропуская его сверху вниз со скоростью 4 м/ч (удельная нагрузка 8 л/(л·ч)). Расход хлорида натрия определяют по формуле $A_c = 205ДОЕ_{Na} \times V \cdot 10^{-6}$, где 205 — норма удельного расхода хлорида натрия на 1 г-экв поглощенных катионов; $ДОЕ_{Na}$ — утроенное значение ожидаемой динамической обменной емкости, г·экв/м³, V — объем пробы, мл. После регенерации катионит на фильтре отмывают (скорость фильтрации 4 м/ч) дистиллированной водой до содержания хлоридов в промывной воде не выше 130 мг/л и содержания в ней ионов кальция не более 0,05 мг-экв/л. Проведение первого цикла Na-катионирования раствора хлорида кальция и условия повторения циклов аналогичны описанным выше	где $ДОЕ^{п}_{Na}$ — динамическая обменная емкость Na-катионита, г·экв/м³; ΣV_2 — суммарный объем фильтрата, л; K_2 — фактический удельный расход NaCl на регенерацию, г/г·экв; C_{NaCl} — концентрация регенерирующего раствора, г/л; W_2 — объем регенерирующего раствора, мл; другие обозначения расшифрованы выше
Определение окисляемости проводят в фильтратах, отбираемых в конце циклов H- и Na-катионирования растворов хлорида кальция	$X = X_2 - X_1$, где X — химическая стойкость катионита; X_1 и X_2 — окисляемость исходного раствора и фильтрата соответственно

регенерирующего вещества (ГОСТ 20255.2—74)

Методика	Расчет
Подготовка пробы и аппаратуры. Отсеянный мокрым методом по ГОСТ 10900—74 анионит помещают в стакан на 500 мл, приливают при перемешивании 300 мл 4%-ного раствора гидроксида натрия и через 4 ч промывают дистиллированной водой до слабощелочной реакции по фенолфталеину. Отбирают пробу анионита объемом 100 мл и стеклянный фильтр и проводят отмывку от мелочи по п. 6.2.12.2. Проведение испытания. Регенерацию анионита производят, пропуская 4%-	$ДОЕ'_{OH} = \frac{\Sigma V_1 C_н \cdot 1000}{V}$; $K_1 = \frac{C_{NaOH} W_1}{C_к \Sigma V_1}$, где $ДОЕ'_{OH}$ — обменная емкость анионита по кислоте, г·экв/м³; ΣV_1 — суммарный объем фильтрата, л; $C_к$ — концентрация ра-

Определение	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Динамическая обменная емкость OH-анионита по водному раствору NaCl (для высокоосновных анионитов)	4%-ный раствор гидроксида натрия; 0,01 н. раствор хлорида натрия; 0,1 н. раствор соляной кислоты; 0,1%-ный раствор фенолфталеина в 60%-ном спирте; дистиллированная вода, не содержащая углекислоты	Та же посуда; стеклянный фильтр, загруженный пробой анионита
Химическая стойкость по окисляемости фильтрата	См. п. 6. 2. 12. 2	

Примечание. При определении полной обменной способности (ПДОЕ) натионитов рации обменнаемого иона в фильтрате и исходном растворе станут одинаковыми.

Продолжение

Методика	Расчет
ный раствор гидроксида натрия сверху вниз со скоростью 4 м/ч (удельная нагрузка 8 л/(л·ч)). Расход гидроксида натрия определяют по формуле $A_г = 80ДОЕ_{OH} \cdot 10^{-6}$, где 80 — норма удельного расхода гидроксида натрия на 1 г·экв поглощенных анионов, г; $ДОЕ_{OH}$ — утроенное значение ожидаемой динамической обменной емкости, г·экв/м^3; V — объем пробы, мл. После регенерации анионит на фильтре отмывают (скорость фильтрации 4 м/ч) дистиллированной водой до щелочности (по фенолфталеину), не превышающей 0,2 мг×экв/л, и содержания хлоридов не более 10 мг/л. Затем пропускают титрованный раствор соляной или серной кислоты со скоростью 10 м/ч, отбирая пробы фильтрата по 1 л (250 мл) и определяя в них кислотность 0,01 н. раствором гидроксида натрия по метиловому оранжевому. В случае анионирования соляной кислоты в фильтрате определяют и содержание хлоридов; цикл заканчивают при кислотности фильтрата выше 0,1 мг·экв/л и концентрации ионов хлора 4 мг/л. Условия повторных циклов см. в п. 6.2.12.2	створа кислоты, мг · экв/л; V — объем пробы, мл; K_1 — фактический расход NaOH на регенерацию, г/г · экв; C_{NaOH} — концентрация раствора гидроксида натрия, г/л; W_1 — объем раствора гидроксида натрия, мл
Проводят регенерацию анионита раствором гидроксида натрия в условиях, аналогичных описанным в предыдущем определении (норма удельного расхода гидроксида натрия на 1 г·экв поглощаемых анионов должна быть равной 200 г). Отмывку регенерирующего раствора заканчивают при щелочности промывной воды, не превышающей 0,2 мг·экв/л по фенолфталеину. В условиях, аналогичных описанным в предыдущем определении, пропускают через регенерированный анионит раствор хлорида натрия. Циклы ионного обмена заканчивают при снижении щелочности фильтрата на 0,7 мг·экв/л по сравнению с концентрацией NaCl в исходном растворе.	$ДОЕ''_{OH} = \dfrac{\Sigma V_2 C_{NaCl} \cdot 1000}{V}$; $K_2 = \dfrac{C_{NaOH} W_2}{C_{NaCl} \Sigma V_2}$, где $ДОЕ''_{OH}$ — динамическая обменная емкость анионита по NaCl, г · экв/м^3; ΣV_2 — суммарный объем фильтрата, л; C_{NaCl} — концентрация раствора NaCl, мг · экв/л; K_2 — фактический расход NaOH на регенерацию, г/г · экв; W_2 — объем раствора NaOH, мл; C_{NaOH} и V расшифрованы выше

и анионитов пропускают раствор через анализируемый образец до момента, когда концент-

6.2.13. Методы контроля зернистых фильтрующих материалов

6.2.13.1. Ситовой анализ

При гранулометрическом анализе зернистых загрузок производят рассев навески массой 200 г на наборе предварительно калиброванных сит с отверстиями размером 0,25; 0,5; 0,6; 0,75; 1,0; 1,25; 1,50; 1,75 и 2,0 мм и взвешивание каждой фракции. По полученным данным строят график и определяют характерные для этих материалов величины: эффективный размер зерен, эквивалентный и средний диаметры, коэффициент неоднородности.

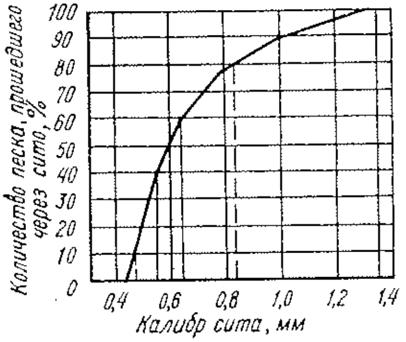


Рис. 6.22. График ситового анализа песка.

Эффективный размер зерен фильтрующей загрузки d_{10} равен калибру сита, через которое проходит 10% исследуемого материала.

Эквивалентный диаметр зерна $d_э$ определяют по формуле

$$d_э = 100/\Sigma \frac{p_i}{d_i},$$

где p_i — процентное содержание фракций, оставшихся на сите калибром d_i.

Средний диаметр зерен $d_{ср}$ представляет собой размер зерен более крупных, чем 50% всех зерен, содержащихся в фильтрующем материале.

Коэффициент неоднородности

$$K = d_{80}/d_{10},$$

где d_{80} и d_{10} — диаметры зерен, мм, соответствующие калибрам сит, через которые просеивается 80 и 10% зернистой загрузки.

Показатели, используемые для характеристики фильтрующих материалов, связываются выражением

$$d_{ср} \approx 0,9Kd_{10}.$$

На рис. 6.22 приведены результаты ситового анализа песка с характеристиками: $d_{ср} = 0,6$ мм; $d_{10} = 0,48$ мм; $K = 0,83 : 0,48 = 1,73$; $d_э = 0,57$.

6.3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОДЫ

6.3.1. Определение доз коагулянта, требующихся для

Метод	Основные приборы и реактивы
Определение дозы коагулянта без подщелачивания и хлорирования воды	1%-ный раствор сульфата алюминия; 0,1%-ный раствор гидроксида кальция (1 г прокаленного в течение 5 ч при 900° С оксида кальция растирают в ступке, смывают кипящей дистиллированной водой в мерную колбу на

6.2.13.2. Определение пористости слоя

Пористость слоя зернистых материалов определяют в металлическом или стеклянном стакане диаметром 30 мм и высотой 120 мм с впаянным в стенку у дна патрубком диаметром 5 мм и меткой на высоте 100 мм от дна. Вначале калибруют стакан, заполняя его до метки водой, приливаемой через патрубок из бюретки. Затем отмеривают 50 см^3 анализируемого зернистого материала сухим мерным цилиндром при несильном встряхивании цилиндра (100—150 раз до прекращения изменения объема), пересыпают его в пустой калиброванный стакан, встряхивают стакан 50 раз и вновь заполняют его водой из бюретки. Пористость слоя p, %, определяют по формуле

$$p = \frac{100\,[50 - (V_1 - V_2)]}{50},$$

где $(V_1 - V_2)$ — разность объемов воды, отмеренной по бюретке.

6.2.13.3. Определение механической прочности

Механическую прочность зернистых материалов (по методике ВНИИ ВОДГЕО) характеризуют истираемостью и измельчаемостью.

Эти показатели определяют следующим обраaом: 100 г исследуемого материала с размером частиц 0,5—1,0 мм помещают в бюкс со 150 см^3 воды и встряхивают на лабораторной машине в течение 24 ч (120 встряхиваний в 1 мин). Процент истираемости определяется массой материала, прошедшего через сито с отверстиями размером 0,25 мм, а процент измельчаемости — массой его частиц, прошедших через сито с отверстиями размером 0,5 мм и оставшихся на сите с отверстиями размером 0,25 мм. Механическую прочность материала считают удовлетворительной, если измельчаемость его не превышает 4%, а истираемость — 0,5%.

6.2.13.4. Определение химической стойкости

Химическую стойкость (по методике ВНИИ ВОДГЕО) определяют, помещая по 10 г отмытого и просушенного при 60° С зернистого материала в три колбы с 500 см^3 дистиллированной воды. В одну колбу добавляют 250 мг хлорида натрия (нейтральная солевая среда), в другую — 100 мг соляной кислоты с относительной плотностью 1,19 (кислая среда), в третью — 100 мг гидроксида натрия (щелочная среда); после 24 ч контакта и взбалтывания через каждые 4 ч содержимое колб отфильтровывают и в фильтрате определяют растворенный остаток, окисляемость и кремнекислоту. Параллельно проводят слепой опыт с аналогичными средами без анализируемого материала. При удовлетворительной химической стойкости прирост растворенного остатка не должен превышать 20 мг/л, а окисляемость и содержание кремнекислоты — 10 мг/л.

осветления и обесцвечивания воды

Ход определения	Расчет
Исследуемую воду наливают до метки в 6—10 цилиндров вместимостью 0,5 или 1,0 л, приливают различные количества раствора сульфата алюминия (включающего предполагаемую оптимальную дозу), смешивают быстрым (15—20 с), а затем медленным	$Д_к = \frac{29{,}8a}{b}$, где $Д_к$ — доза коагулянта, мг/л; a — оптимальная доза коагулянта в пересчете на

Метод	Основные приборы и реактивы
	1000 мл и доводят объем раствора до метки); хлорная вода, содержащая 0,1% свободного хлора. Приборы для определения мутности и цветности воды (см. пп. 4.2.2 и 4.2.4)
Определение дозы коагулянта с предварительным подщелачиванием воды	То же
Определение дозы коагулянта с предварительным хлорированием исследуемой воды	» »
Определение дозы коагулянта при контактном осветлении воды	» »

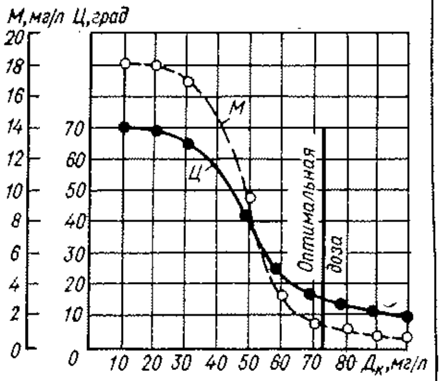


Рис. 6.23. График для определения дозы коагулянта при контактном осветлении воды:
М — мутность воды; *Ц* — цветность воды.

Продолжение

Ход определения	Расчет
(3—5 мин) вращением стеклянной палочки. Через 30 мин из верхнего слоя воды пипеткой или сифоном отбирают по 200 мл воды. В каждой из отобранных проб определяют содержание взвешенных частиц по п. 4.2.2 и цветность по п. 4.2.4. Воду подщелачивают, если щелочность воды в пробе при близком к оптимальному количестве сульфата алюминия снижается до величины менее 0,3—0,5 мг · экв/л	$Al_2(SO_4)_3$, мг/л; b — содержание Al_2O_3 в глиноземе сернокислом, %
Ход определения аналогичен описанному выше. Проводят несколько серий опытов с разными дозами извести (содержащими предполагаемое оптимальное ее количество)	$Д_н = \frac{1000a}{b}$, где $Д_н$ — доза технической извести, мг/л; a — доза гидроксида кальция в пересчете на CaO, мг/л; b — содержание CaO в технической извести, %
Ход определения аналогичен ходу определения дозы коагулянта с предварительным подщелачиванием воды, но вместо раствора гидроксида кальция добавляют в первой серии по 1 мл хлорной воды в каждый цилиндр, во второй — 2 мл, в третьей — 3 мл и т. д.	То же
Пробу воды (объемом 0,5—1,0 л) помещают в мерные цилиндры, туда же вводят разные дозы коагулянта, содержимое цилиндров смешивают десятикратным их опрокидыванием и фильтруют через неплотный бумажный фильтр (белая лента)	Найденное по графику, приведенному на рис. 6.23, число умножают на коэффициент 1,1—1,5, получая таким образом необходимую для контактного осветления воды дозу коагулянта

6.3.2. Технологический контроль процесса флокуляции

6.3.2.1 Определение доз флокулянтов

Основные приборы и реактивы
1%-ный раствор сульфата алюминия; 0,1%-ный раствор полиакриламида; 0,5-ный раствор (по SiO_2) активной кремнекислоты (готовят активированием раствора жидкого стекла сульфатом алюминия или хлором по п. 9.1.3). К 75 мл рабочего раствора жидкого стекла при перемешивании (1000 об/мин) прибавляют в течение 1—2 мин 25 мл рабочего раствора сульфата алюминия, перемешивают еще 2 мин и оставляют золь на 1 ч в термостате. Через 1 ч к нему прибавляют 155 мл воды, перемешивают и используют в опытах

6.3.2.2. Определение остаточной концентрации полиакриламида (ПАА)

Метод	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Метод образования комплексных соединений с метиленовой синью	0,1 М раствор трилона Б; 10%-ный раствор NaOH; 0,1%-ный раствор β-динитрофенола; 1 н. раствор H_2SO_4; 0,0001 М раствор метиленового синего; карбонат кальция (сухой); дистиллированная вода	Мерные колбы на 50 и 100 мл; пипетки на 5, 10, 15, 20, 50 мл и на 1 и 5 мл — с делениями; конические колбы на 100 мл. Водяная баня; центрифуга (2000—3000 об/мин); фотоэлектроколориметр; хроматографическая колонка (1,3 × 20 см)

Ход определения	Примечание
В 10 мерных цилиндров наливают исследуемую воду и оптимальную дозу коагулянта. Смешивают, через 3 мин вводят во вторую и последующие пробы различные дозы флокулянтов и снова перемешивают стеклянной палочкой (30—40 об/мин) в течение 3—5 мин. Через 30 мин отбирают пипеткой 100—200 мл раствора и определяют в нем содержание взвешенных веществ и наименьшую дозу флокулянта, обеспечивающую заданную мутность воды. Уменьшая в следующих сериях дозу коагулянта, можно установить его экономию за счет введения флокулянтов	Наименьшая необходимая доза флокулянта должна снижать содержание взвеси в предварительно обработанной коагулянтом воде до 10 мг/л (после 30 мин отстаивания)

Методика	Примечание
В мерную колбу на 100 мл отмеривают пипеткой 50 мл исследуемой воды, добавляют 3,5 мл раствора трилона Б и 1 мл раствора NaOH и нагревают 30 мин на кипящей водяной бане. Охлаждают, добавляют 1—2 капли раствора β-нитрофенола (индикатор), нейтрализуют раствором H_2SO_4 до исчезновения желтой окраски, приливают еще 1 мл раствора H_2SO_4 и разбавляют дистиллированной водой до 100 мл (pH смеси 2,0—2,15). 5—20 мл приготовленной смеси пропускают со скоростью 2—4 мл/мин через хроматографическую колонку, на дно которой помещен 1 г карбоната кальция. Колонку промывают 3 раза небольшими порциями дистиллированной воды и пропускают через нее 5 мл раствора метиленового синего. Взбалтывают образовавшийся темно-синий комплекс с 10 мл дистиллированной воды, раствор отстаивают, центрифугируют 5 мин и измеряют его оптическую плотность относительно контрольной пробы, обработанной так же (фотоколориметр ФЭК-М, красный светофильтр, кювета 20 мм). При определении по калибровочному графику концентрации ПАА значения оптической плотности умножают на 100/V, где V — аликвотная часть смеси, пропущенная через колонку	Для построения калибровочного графика 0,5—5 мл раствора, содержащего 50 мг/л ПАА, разбавляют дистиллированной водой до 50 мл и обрабатывают по описанной методике

Метод	Реактивы, материалы	Посуда, приборы
Метод, основанный на измерении скорости фильтрации	Мембранные фильтры № 3	Фильтрационная воронка с краном для мембранных фильтров; градуированный приемник-цилиндр на 100 мл; ресивер; манометр; вакуум-насос; центрифуга (4000—5000 об/мин)
Метод, основанный на осаждении суспензии каолина	Стандартные растворы ПАА и суспензия каолина, приготовленная по п. 4.2.2	Цилиндры на 250 мл с пробками в штативе для переворачивания

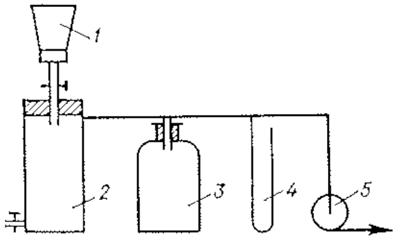


Рис. 6.24. Схема установки для определения остаточной концентрации полиакриламида:

1 — фильтрационная воронка для мембранных фильтров с краном; 2 — градуированный приемник; 3 — ресивер; 4 — ртутный манометр; 5 — вакуум-насос.

6.3.2.3. Методы оценки флокулирующих свойств

Метод	Реактивы, материалы
Методы сравнительной оценки, основанные на наблюдении за осветлением природных вод или имитирующих их растворов и суспензий	Для имитации природных вод используют растворы с известной концентрацией гидрокарбонатов, сульфатов и хлоридов натрия, магния и кальция, а также вытяжки из торфа, содержащие гумусовые вещества, и суспензии каолина с определенной дисперсностью частиц; растворы флокулянтов и других реагентов; дистиллированная вода.

Продолжение

Методика	Примечание
Собирают установку по схеме, приведенной на рис. 6.24. Фильтрацию производят при остаточном давлении 560 мм рт. ст. Вначале проверяют время прохождения через фильтр 50 мл дистиллированной воды, не содержащей взвешенных веществ; затем пропускают такой же объем воды, содержащей ПАА (мутные воды предварительно центрифугируют 5—10 мин). Концентрация ПАА является линейной функцией отношения времени фильтрации воды, содержащей ПАА, и времени фильтрации чистой воды (φ)	Для большинства природных вод действителен калибровочный график, представленный на рис. 6.25. Его уточняют при получении новых партий технического продукта, используя для разбавления воду, в которой будут производиться определения
Исследуемую воду наливают в один из цилиндров и добавляют в нее суспензию каолина; такое же количество суспензии вводят в стандартные растворы с известным содержанием ПАА, находящиеся в других цилиндрах. После перемешивания, сравнивая скорость хлопьеобразования и осаждения в стандартных растворах и в исследуемой воде, определяют концентрацию полимера	Метод позволяет определять содержание ПАА с точностью 0,001—0,002 мг/л

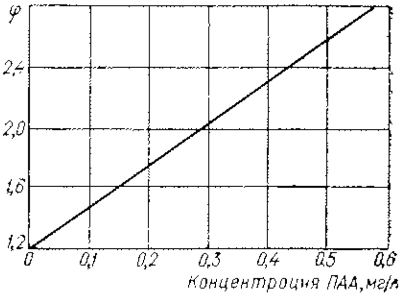


Рис. 6.25. Калибровочный график «остаточная концентрация полиакриламида — относительная скорость фильтрации воды».

Посуда, приборы	Методика
Приборы для исследования процессов коагуляции (см. пп. 6.3.1 и 6.3.2) и флокуляции	Исследуемую воду (природную или имитирующий ее раствор) наливают в сосуды, добавляют реагенты, в том числе флокулянты, в различных сочетаниях и последовательности и вначале интенсивно, а затем медленно перемешивают (до 30 мин). Пробы воды отбирают сразу после перемешивания и через 10, 30 и 60 мин в них определяют массу неосевших взвешенных веществ фильтрованием через мембранные

Метод	Реактивы, материалы
	Мембранные фильтры; фильтровальная бумага; сортированный песок и другие фильтрующие материалы
Методы сравнительной оценки, основанные на измерении пористости осадка	Растворы флокулянтов в других реагентов. Плотная ткань для фильтрования
Методы оценки, основанные на определении скорости оседания флокулированных суспензий (разработаны АКХ РСФСР)	Порошок охры золотистой; 0,1 н. раствор $NaHCO_3$; 1 н. раствор $Al_2(SO_4)_3$; 0,25%-ный раствор флокулянта; дистиллированная вода

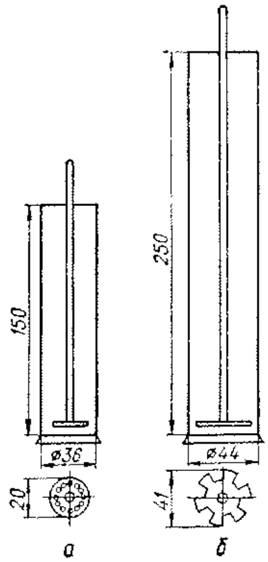


Рис. 6.26. Цилиндры для исследования процессов коагуляции и флокуляции примесей воды с дисковой (*а*) и лепестковой (*б*) мешалками.

Продолжение

Посуда, приборы	Методика
	фильтры или измеряют мутность на фотоэлектроколориметре или нефелометре. Существуют фотометрические методики для контроля осаждения суспензий без отбора проб. При отсутствии заметного осаждения частиц после ввода реагентов и перемешивания пробу воды фильтруют через бумагу, слой песка или других зеринстых материалов; в фильтрате определяют массу взвешенных веществ в исследуемой воде (мутность). В аналогичных установках определяют и оптимальные дозы флокулянтов
Сосуды с мешалками для проведения процесса флокуляции; цилиндр с делениями. Воронка Бюхнера, ресивер, манометр, вакуум-насос, из которых собирают прибор по схеме, представленной на рис. 6.24	После проведения процесса флокуляции в сосудах с мешалками осуществляют вакуум-фильтрование полученного осадка через ткань (см. рис. 6.24). Критерием эффективности флокулирования служит время, в течение которого в цилиндре собирается определенный объем воды
Мерные цилиндры с внутренним диаметром 36 мм на 250 мл; дисковая мешалка: диаметр диска 20 мм, толщина — 1 мм, диаметр отверстий 2 мм, число отверстий 22—25, диаметр стержня 3 мм, длина 380—400 мм (рис. 6.26, *а*); химические стаканы; мерные цилиндры с внутренним диаметром 44 мм на 500 мл. Лепестковая мешалка: диаметр 41 мм, число лепестков 6, высота углубления 12 мм (рис. 6.26, *б*); резиновые кольца; плитка	10 г порошка охры золотистой всыпают в химический стакан, наливают 150 мл дистиллированной воды, перемешивают, кипятят 10 мин, охлаждают до комнатной температуры, выливают в цилиндр на 250 мл, доводят объем до метки и тщательно перемешивают. Предварительно на цилиндр надевают два резиновых кольца: одно — на 20 мм ниже, второе — на 100 мм ниже верхней метки. Добавляют в цилиндр с суспензией охры 4 мл раствора флокулянта и перемешивают, 3 раза поднимая и опуская дисковую мешалку. По секундомеру фиксируют время прохождения границы осадка между резиновыми отметками. Опыт повторяют, поднимая и опуская мешалку 5 раз. Скорость оседания выражают в миллиметрах в секунду. В практике очистки воды используют суспензию гидроксида алюминия, которую приготовляют следующим образом: добавляют к 910 мл дистиллированной воды вначале 62 мл раствора $NaHCO_3$, а затем 30 мл раствора $Al_2(SO_4)_3$, каждый раз взбалтывая содержимое колбы (1 л). 500 мл образовавшейся суспензии наливают в мерный цилиндр соответствующей вместимости, приливают 2 мл раствора флокулянта и перемешивают лепестковой мешалкой, поднимая и опуская ее 25 раз в течение 40—50 с. Наблюдения ведут по описанным методикам

6.3.3. Технологический контроль хлорирования воды

6.3.3.1. Определение доз хлора

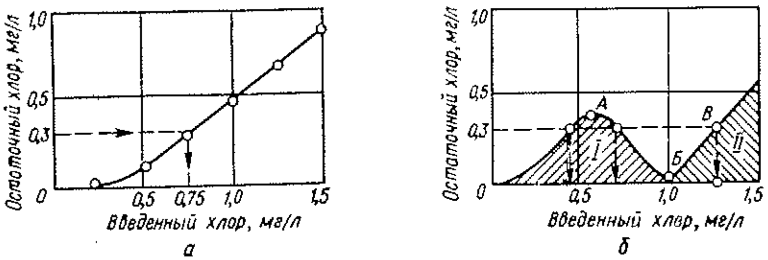


Рис. 6.27. Содержание остаточного хлора при отсутствии (*а*) и наличии (*б*) в воде аммиака:

I — связанный хлор; *II* — свободный хлор; *А* — максимум в хлораминной области; *Б* — точка перелома; *В* — одинаковые значения остаточного хлора.

6.3.3.2. Определение содержания остаточного активного хлора

Активный хлор — растворенный молекулярный хлор и его соединения: двуокись хлора, хлорамиды, органические хлорамины, гипохлориты и хлориты.

Молекулярный хлор и гипохлориты называют активным свободным хлором, остальные — активным связанным хлором.

Определение активного хлора осуществляют иодометрическим методом, основанным на выделении хлором свободного иода из раствора иодида, или колориметрическим определением с о-толидином, основанным на окрашивании содержащего хлор раствора в желтый или оранжевый цвет.

Метод	Основные приборы и реактивы
Иодометрический *	5%-ный раствор иодида калия, 0,1 н 0,01 н. растворы тиосульфата натрия; 0,5%-ный раствор крахмала; иодид калия; ледяная уксусная кислота или ацетатный буферный раствор с pH 4,5; 0,01 н. раствор дихромата калия для проверки титра тиосульфата натрия
Метилоранжевый (определение свободного активного хлора)	5 н. раствор соляной кислоты; раствор метилового оранжевого, 1 мл которого соответствует 0,0217 мг свободного хлора (50 мг метилового оранжевого растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л)

Основные реактивы	Ход определения
Хлорная вода с содержанием активного хлора 0,1 мг/мл	10 проб по 100 мл помещают в 10 конических колб вместимостью 250 мл. В первую колбу вводят 0,5 мл хлорной воды, во вторую — 1,0 мл и т. д. Закрыв колбы крышками, содержимое их перемешивают и через 30 мин определяют содержание свободного и активного хлора. Результаты определения изображают графически (рис. 6.27). Наименьшей необходимой дозой хлора считают дозу, обеспечивающую через 30 мин 0,3—0,5 мг/л остаточного свободного хлора. При наличии в воде аммиака или солей аммония возможны три дозы, обеспечивающие одинаковый остаточный хлор

(ГОСТ 18190—72)

Для качественного определения смешивают 10 мл пробы с 1 мл раствора *о*-толидина (при содержании в 1 л не менее 0,5 мг Cl_2 раствор окрашивается в желтый цвет) или к 200 мл пробы прибавляют 2 мл 2 н. раствора H_2SO_4 и 0,1 мл 0,2%-ного водного раствора метилового оранжевого и сравнивают окраску с раствором, содержащим дистиллированную воду вместо пробы. Пользуясь шкалой стандартных растворов хлорной воды, этим методом можно ориентировочно установить количественное содержание активного хлора.

Ход определения	Расчет
К пробе объемом от 500 до 1000 мл прибавляют 5 мл ледяной уксусной кислоты ч.д.а., 1 г твердого иодида калия и титруют 0,01 н. раствором тиосульфата (не на прямом солнечном свете) до получения светло-желтой окраски. После этого прибавляют около 1 мл раствора крахмала и титруют до исчезновения синего окрашивания	$X = \frac{(a-b)K \cdot 0{,}01 \cdot 35{,}45 \cdot 1000}{V}$, где X — содержание активного хлора, мг/л; a — расход 0,01 н. раствора тиосульфата, мл; b — расход его на холостое определение, мл; K — поправка для приведения нормальности раствора тиосульфата к 0,01 н.; V — объем пробы, мл; 35,45 — атомная масса хлора; 0,01 — нормальность раствора тиосульфата. Результаты анализа для концентраций 0,05—1; 1—2; 2—5; 5—10 мг/л округляют до 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 мг/л соответственно
В фарфоровую чашку отбирают пробу воды объемом 100 мл, добавляют 2—3 капли раствора соляной кислоты и, помешивая стеклянной палочкой, быстро титруют метиловым оранжевым до окрашивания раствора в розовый цвет	$X = \frac{0{,}04 + 0{,}0217a \cdot 1000}{V}$, где X — содержание свободного активного хлора, мг/л; a — расход раствора метилового оранжевого, мл; V — объем пробы, мл; 0,4 — эмпирический коэффициент

Метод	Основные приборы и реактивы
Колориметрический ** с *о*-толидином в отсутствие мешающих влияний	Фотоэлектроколориметр; синий светофильтр (λ=434—453 нм) при концентрации хлора от 0,1 до 1,5 мг/л и зеленый (λ=490—540 нм) при концентрациях хлора от 0,5 до 7 мг/л. 0,135%-ный раствор *о*-толидина; 0,5%-ный раствор метаарсенита натрия; стандартные растворы хлорной воды, хромата и дихромата калия; фосфатный буферный раствор
при наличии мешающих влияний	То же
определение связанного (хлораминного) и свободного активного хлора	» »

* Определяется от 0,05 мг/л и выше свободного хлора в пробе объемом 500 мл.
** В 100 мл пробы определяется от 0,01 до 7 мг/л хлора. Концентрация железа не ствовать взвешенные и окрашивающие раствор вещества.

Продолжение

Ход определения	Расчет
Пробу воды наливают до метки в мерную колбу на 100 мл, содержащую 5 мл о-толидина. Колбу выдерживают в темноте в течение 5 мин при температуре 20° С, переливают содержимое в кювету и измеряют оптическую плотность. В случае мутных или окрашенных вод проводят холостое определение, прибавляя к пробе вместо о-толидина 5 мл разбавленной соляной кислоты. Оптическую плотность раствора в холостом определении измеряют по отношению к дистиллированной воде, вычитают ее значение из значения оптической плотности пробы и находят содержание активного хлора по калибровочному графику	$X = \frac{C \cdot 95}{V}$, где X — содержание активного хлора, мг/л; C — концентрация хлора, найденная по калибровочному графику, мг/л; V расшифровано выше
Находят содержание активного хлора, как описано выше. Во вторую колбу (100 мл) наливают 5 мл раствора метаарсенита, 90 мл раствора о-толидина и через 5 мин после перемешивания измеряют оптическую плотность. Содержание активного хлора находят по калибровочному графику	То же
В три кюветы вместимостью 10 мл помещают по 0,5 мл раствора о-толидина, в первую кювету прибавляют пробу, быстро перемешивают, вводят раствор метаарсенита и после быстрого перемешивания определяют оптическую плотность. Полученный результат (a) соответствует суммарному содержанию свободного активного хлора и мешающих веществ. Во вторую кювету с раствором арсенита прибавляют пробу воды и раствор о-толидина, быстро перемешивают и измеряют оптическую плотность сразу и через 5 мин. Это определение позволяет учесть влияние мешающих веществ непосредственно после смешения растворов (b_1) и через 5 мин (b_2). В третью кювету с раствором о-толидина вводят пробу и точно через 5 мин после быстрого перемешивания измеряют оптическую плотность (c). Результат соответствует суммарной концентрации активного хлора и мешающих веществ. Все результаты пересчитывают по калибровочному графику (см. выше)	$y = c - b_2$; $z = a - b_1$; $m = (c - b_2) - (a - b_1)$, где y — содержание активного хлора, мг/л; z — содержание свободного активного хлора, мг/л; m — содержание связанного активного хлора, мг/л. Результаты анализа округляют для концентраций 0,02—0,5; 0,5—1; 1—2; 2—5 мг/л до 0,02; 0,05; 0,1; 0,2 мг/л соответственно

Определению мешают большие содержания органических веществ.
должна превышать 0,3 мг/л, марганца — 0,01 мг/л, нитритов — 0,1 мг/л; должны отсут-

6.3.4. Определение содержания остаточных доз озона

Метод	Основные приборы и реактивы
Иодометрический *	Сосуды для продувки озона. 2,5%-ный раствор иодида калия; 0,1 и 0,01 н. растворы тиосульфата натрия; 0,01 н. раствор иода; 0,5%-ный раствор крахмала
Марганцево-*о*-толидиновый **	Фотоэлектроколориметр с фиолетовым светофильтром (λ=400—413 нм); кюветы с толщиной слоя 2—5 см или набор цилиндров Несслера вместимостью 100 мл. 0,36%-ный раствор сульфата марганца (II); 0,1%-ный раствор о-толидина

* Определению мешают хлор и соединения, выделяющие хлор, оксид хлора (IV).
** Определению мешают соединения марганца высших валентностей.

6.3.5. Определение стабильности воды

6.3.5.1. Определение показателя стабильности и индекса насыщения

Основные приборы и реактивы	Ход определения	Расчет
Аппарат для встряхивания; pH-метр; приспособление для отбора проб воды после встряхивания (рис. 6.28). Порошкообразный карбонат кальция (в 1 л воды растворяют 250 г кристаллического хлорида кальция и в 1,5 л воды—175 г карбоната аммония; сли-	Из пробы воды объемом не менее 2 л отбирают 100 мл для определения щелочности. Затем в стеклянный сосуд помещают 400—500 мл воды, 30 г карбоната кальция, заполняют сосуд водой до пробки, закрывают его пробкой и встряхивают при 100—150 качаниях	$C = Щ_1 - Щ_2$, $C_1 = Щ_1/Щ_2$, где C — стабильность воды, мг·экв/л; C_1 — показатель стабильности воды; $Щ_1$ — щелочность исходной воды, мг·экв/л; $Щ_2$ — щелочность воды после встряхивания с порошкообразным карбона-

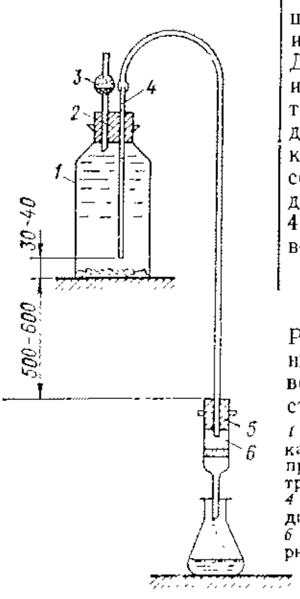
	Ход определения	Расчет
	Озон вытесняют азотом или воздухом из пробы объемом до 800 мл в два последовательно соединенных поглотительных сосуда, содержащих 200 мл раствора иодида калия (первый) и 10 мл 0,01 н. раствора тиосульфата натрия и 40 мл дистиллированной воды (второй). Содержимое второго сосуда переносят в первый сосуд, прибавляют 25 мл 10%-ного раствора серной кислоты и титруют 0,01 н. раствором иодида до появления синей окраски. Одновременно с определением озона проводят холостой опыт с дистиллированной водой для определения в реактивах примесей, выделяющих иод из иодида калия или восстанавливающих выделенный иод	$X = \frac{(100K_1 - aK_2)\,0{,}01 \cdot 24 \cdot 1000}{V}$, где X — содержание озона, мг/л; K_1 — поправка к титру 0,01 н. раствора тиосульфата; a — расход 0,01 н. раствора иода, мл; K_2 — поправка к титру 0,01 н. раствора иода; V — объем пробы, мл; 0,01 — нормальность титрующих растворов; 24 — эквивалент озона
	В мерный цилиндр на 100 мл, содержащий 50 мл раствора сульфата марганца, вводят до метки пробу, быстро перемешивают, прибавляют 5 мл раствора *о*-толидина и снова быстро перемешивают. Измеряют оптическую плотность или сравнивают окраску смеси со шкалой	$X = c \cdot 0{,}69$, где c — содержание озона, найденное по калибровочной кривой или сравнением со стандартными растворами, мг/л; 0,69 — отношение эквивалентов озона и хлора. Результаты в обоих методах округляют до 0,05

железо (III), марганец (IV), нитриты, перекиси.

Продолжение

Основные приборы и реактивы	Ход определения	Расчет
вают эти растворы и перемешивают 15—20 мин. Карбонат кальция, который оседает в течение 2—3 ч, после отмывания хлоридов высушивают при 110° С и прокаливают при 300—350° С в течение 3—4 ч); 0,1 н. раствор соляной или серной кислоты; 0,1%-ный раствор метилоранжа	платформы в минуту в течение 3 ч. Снимают сосуд с аппарата и заменяют пробку приспособлением для отбора проб. Через 1 ч, после осветления пробы, отсосав сифоном и отбросив первые 50 мл воды, отбирают 100 мл воды и титруют кислотой в присутствии метилоранжа. Если исходная вода содержит взвешенные ве-	том кальция, мг · экв/л. $pH_s = f_1(t) - f_2(Ca^{2+}) - f_3(Щ) + f_4(P)$, где pH_s — pH равновесного насыщения воды карбонатом кальция; $f_1(t)$, $f_2(Ca^{2+})$, $f_3(Щ)$, $f_4(P)$ — величины, зависящие от температуры воды, содержания в ней кальция, щелочности и

Продолжение

Основные приборы и реактивы	Ход определения	Расчет
	щества, ее предварительно отстаивают 2 ч. Для вычисления индекса насыщения воды карбонатом кальция в ней определяют температуру, кальций, щелочность и солесодержание по методикам, приведенным в пп. 4.2.1, 4.3.5 и 4.3.3 соответственно Рис. 6.28. Приспособление для фильтрования воды при определении ее стабильности: *1* — склянка с карбонатом кальция; *2* и *5* — резиновые пробки; *3* — хлоркальциевая трубка с натронной известью; *4* — стеклянная трубка, соединенная с резиновой трубкой; *6* — воронка со стеклянной пористой пластинкой № 2.	общего содержания солей (см. рис. 6.29). $J = pH_0 - pH_s$, где J — индекс насыщения воды карбонатом кальция; pH_0 — pH исследуемой воды, измеренное с помощью pH-метра. Если величину J нужно рассчитать для нагретой воды, то в величину, измеренную при 18—20° С, $pH_{изм}$ вносят поправку a (п. 6.3.5.2): $pH_0 = pH_{изм} - a$. См. также п. 7.4.2

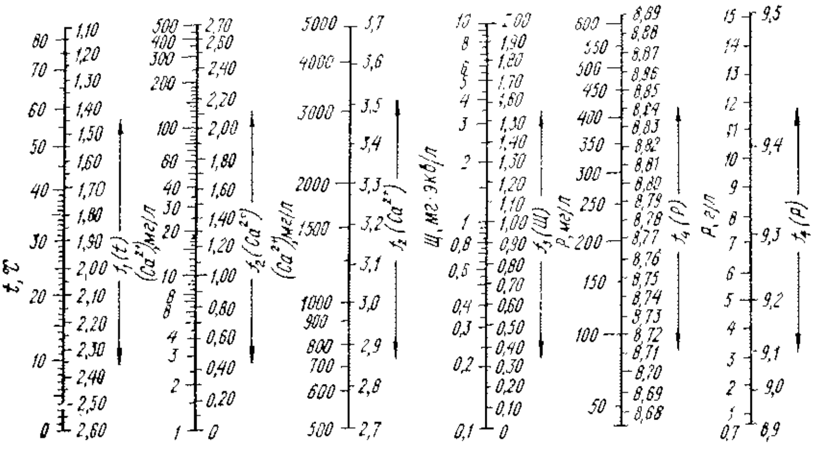


Рис. 6.29. Номограмма для определения величин, входящих в формулу для расчета pH_s

6.3.5.2. Температурные поправки для определения pH воды после ее нагрева

pH воды при температуре 18—20°С—$pH_{изм}$	Температура нагретой воды, °С	Температурная поправка a при щелочности воды, мг·экв/л				
		0,5	1	2	4	8
≤8,0	50	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
8,2		0,2	0,15	0,15	0,15	0,1
8,4		0,3	0,2	0,2	0,15	0,15
≤7,6	60	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
7,8		0,15	0,15	0,1	0,1	0,1
8,0		0,3	0,2	0,15	0,15	0,1
8,2		0,4	0,3	0,2	0,2	0,15
8,4		0,5	0,4	0,3	0,25	0,2

6.3.6. Определение осаждаемости взвеси

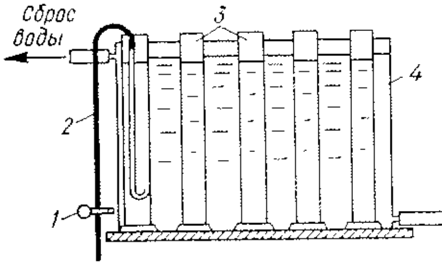


Рис. 6.30. Установка с цилиндрами для определения осаждаемости взвесей:

1 — зажим; 2 — сифон для слива осветленной воды; 3 — цилиндры; 4 — ванна-термостат.

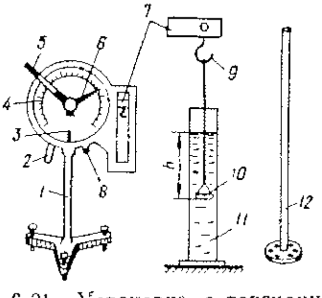


Рис. 6.31. Установка с торзионными весами для определения осаждаемости взвеси:

1 — штатив на треноге с установочными винтами и уровнем; 2 — арретир; 3 — указатель равновесия; 4 — шкала весов; 5 — рычаг натяжения; 6 — стрелка весов; 7 — конец коромысла; 8 — тарировочная головка; 9 — крючок; 10 — чашка; 11 — цилиндр; 12 — дисковая мешалка.

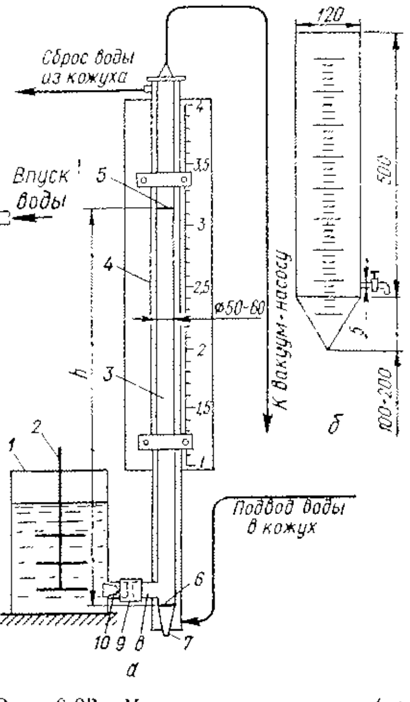


Рис. 6.32. Модельная установка (a) и цилиндр ($б$) для определения осаждаемости взвесей:

a: 1 — бак; 2 — мешалка; 3 — цилиндр длиной 4 м; 4 — кожух; 5 и 6 — верхняя и нижняя метки; 7 — зажим; 8 и 9 — патрубки цилиндра и бака; 10 — пробка.

Метод	Основные приборы и реактивы
Определение осаждаемости взвесей, частицы которых	
Определение осаждаемости взвесей с помощью цилиндров	Стеклянные цилиндры; проточная водяная ванна
Определение осаждаемости взвеси на торзионных весах	Торзионные весы; секундомер; мерный цилиндр на 0,5 л; ручная мешалка
Определение осаждаемости взвесей естественных иско процессе осаждения	
Определение осаждаемости взвеси в цилиндрах высотой 3—4 м	Цилиндры из органического стекла высотой 3—4 м, диаметром 50—60 мм, с конусами на обоих концах (рис. 6.32, *а*)

Ход определения	Расчет
не изменяют своего размера в процессе осаждения	
Исследуемой водой заполняют несколько цилиндров вместимостью 0,5—1,0 л, установленных в проточной водяной ванне (рис. 6.30). Температура воды в ванне должна быть близкой к температуре исследуемой воды. Через определенные, заданные для каждого цилиндра, отрезки времени верхний слой воды отбирают сифоном, расположенным на некоторой глубине h, мм, и в этих пробах определяют содержание взвешенных веществ (P_n)	$A_n = \frac{WC_0 - P_n}{WC_0}$, где A_n — осаждаемость взвеси, %; W — объем исследуемой воды в цилиндре в верхнем слое высотой h мм, л; C_0 — концентрация взвешенных веществ в исследуемой воде, мг/л; P_n— количество взвешенных веществ, оставшихся в слое воды высотой h после выпадения взвеси за время t с, мг. Полученные результаты представляют в виде графика, где на оси абсцисс откладывают гидравлическую крупность взвеси u, мм/с (определенную делением h, мм, на t отстаивания, с), на оси ординат — A_n
Торзионные весы (рис. 6.31) устанавливают по уровню и, освободив коромысло 7, с помощью рычага натяжения 5 ставят стрелку весов 6 на нуль. Вращая тарировочную головку 8, совмещают указатель равновесия 3 с чертой равновесия. Под коромыслом весов устанавливают цилиндр с налитой до метки дистиллированной водой, чашку опускают в цилиндр и подвешивают к коромыслу весов. Затем цилиндр заполняют исследуемой водой, содержащей взвесь, чашку опускают * на 1—2 см ниже уровня воды и содержимое перемешивают с помощью мешалки. Затем, вынув мешалку, погружают чашку на заданную глубину и включают секундомер. Последний замер массы осадка производят, когда вся взвесь в слое воды над чашкой перейдет в осадок. Массу этого осадка принимают за 100%. Массу полученных через определенные промежутки времени осадков выражают в процентах суммарной массы	Кривую осаждения взвеси строят в координатах «гидравлическая крупность взвеси — количество выпавшего осадка»
агулированных частиц, которые могут укрупняться в	
Патрубок цилиндра 8 (рис. 6.32) соединяют с патрубком бака 9, содержащего исследуемую воду. Вынув пробку 10 и создав вакуум в цилиндре с помощью вакуум-насоса, запол-	$u_n = \frac{h_n}{t_n}$; $A_n = \frac{G_1+G_2+\dots+G_n-0,1nG_0}{(W-0,1n)C_0}100$,

Метод	Основные приборы и реактивы
Определение осаждаемости взвеси в цилиндрах высотой 0,5 м	Стеклянные цилиндры высотой 0,5 м и диаметром не менее 0,12 м с коническим днищем (рис. 6.32, *б*)

* Глубина погружения чашки в исследуемую воду находится в обратной зависимости

6.3.7. Технологическое исследование фильтрации воды

6.3.7.1. Определение фильтровальных характеристик воды и расчет фильт

Основные приборы и реактивы	Ход определения
Фильтровальная колонна диаметром 150—200 мм и высотой 2,5—3 м с пробоотборниками через каждые 20 см, с двумя пьезометрами для определения общей потери напора по высоте загрузки. Зернистая загрузка (песок, антрацит, керамзит) со средним диаметром зерен 0,7—1,1 мм	Принцип работы установки для определения фильтровальных характеристик воды понятен из рис. 6.33. Скорость фильтрования равна 5—10 м/ч. Суммарный расход воды из пробоотборников не должен превышать 5% общего расхода воды, проходящей через колонну. При определении параметров фильтрования в случае контактного осветления на колонну подают воду с добавленными реагентами. Пробы воды при скорости фильтрования 5—6 м/ч и средней загрязненности отби-

Продолжение

Ход определения	Расчет
няют цилиндр *5* водой до метки. Закрыв пробку *10*, включают секундомер и отключают вакуум-насос. Через 15—20 мин начинают отбирать пробы через зажим *7* с интервалом 20—30 мин в течение 5—6 ч. При определении осаждаемости взвесей, образующихся при обработке воды, в воду перед определением вводят реагенты и перемешивают до образования достаточно крупных хлопьев	где u_n — гидравлическая крупность взвеси, выпадающей за время t_n, мм/с; h_n — высота столба воды в цилиндре перед отбором *n*-й пробы (отсчитывают от нижней метки 10-го цилиндра), мм; t_n — время от начала опыта до отбора *n*-й пробы, с; A_n — осаждаемость взвеси к моменту отбора *n*-й пробы, %; G_0 — содержание взвеси в исходной воде, мг/л; *W* — объем пробы в цилиндре в начале опыта, л; G_1, G_2 и т. д.— масса осадка в пробах, отобранных в промежутках времени t_1, t_2 и т. д., мг. Зависимость *A* от *u* выражают графически
Определяют массу частиц, оставшихся во взвешенном состоянии, через определенные интервалы времени отстаивания в часах	То же

от содержания взвеси в воде.

рующих загрузок

Расчет
На основании данных о зависимости отношения допускаемой концентрации взвеси в фильтрате *C* к концентрации взвеси в исходной воде C_0 и потери напора к продолжительности работы фильтра в часах получают выходные кривые (рис. 6.34, *а*) и график прироста потери напора (рис. 6.34, *б*). Проведя горизонтальную прямую с ординатой, соответствующей отношению C/C_0 (рис. 6.34, *а*), по точкам пересечения ее с выходными кривыми *X* определяют $t_з$ — время защитного действия каждого слоя. Отложив эти значения на оси абсцисс, а толщину слоя в метрах — на оси ординат и проведя через опытные точки прямую (рис. 6.34, *в*), определяют характеризующий интенсивность прилипания взвеси к зернам загрузки параметр процесса фильтрования *b*, $м^{-1}$, и характеризующий скорость проникновения хлопьев в загрузку параметр *a*/*b*, м/ч: $$b = \frac{X_0}{x_0}; \quad \frac{a}{b} = \frac{n}{K},$$

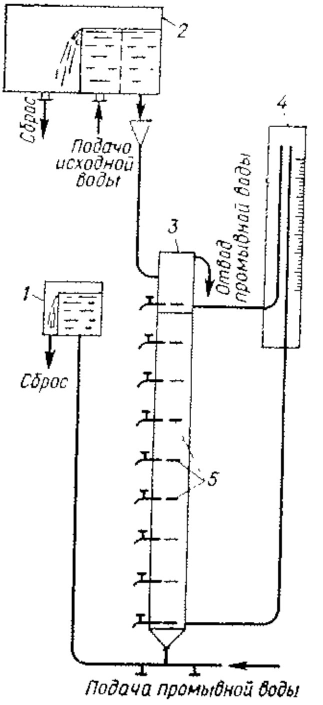


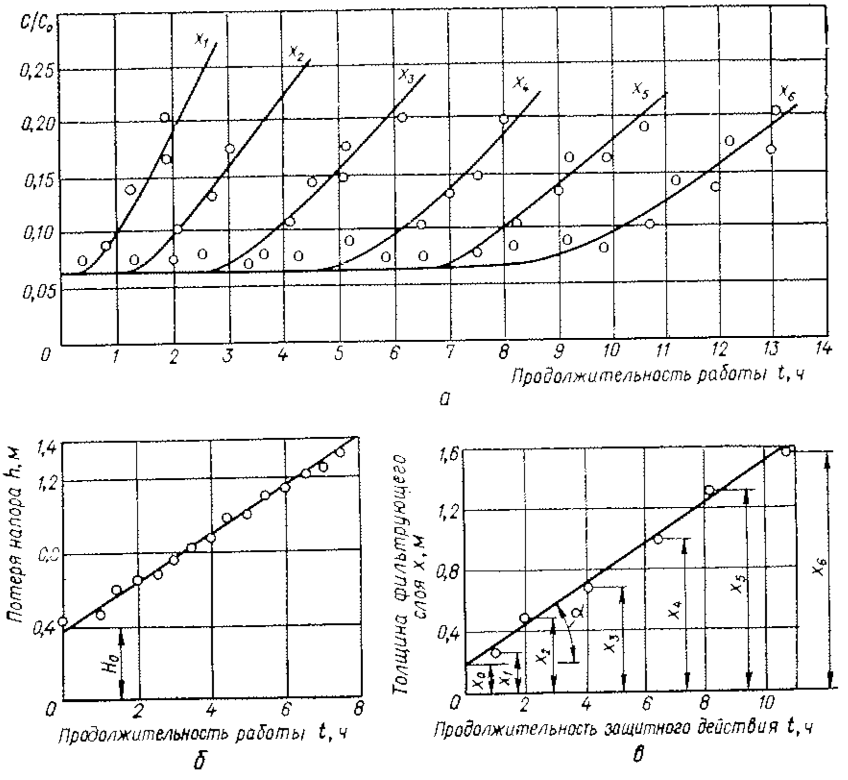
Рис. 6.33. Модельная установка для определения фильтровальных характеристик воды:

1 и 2 — стабилизирующие бачки; 3 — фильтровальная колонка; 4 — пьезометры; 5 — пробоотборные краники.

Рис. 6.34. Результаты изучения процесса фильтрования воды:

а — выходные кривые; б — прирост потери напора; в — защитное действие загрузки.

Основные приборы и реактивы	Ход определения
	рают через каждый час, при большей скорости и загрязненности — через 15—30 мин



Продолжение

Расчет
где K и X_0 — коэффициенты (см. пп. 6.3.7.2 и 6.3.7.3); x_0 — отрезок, отсекаемый на оси ординат (рис. 6.34, *в*); n — тангенс угла α наклона прямой (рис. 6.34, *в*) Оптимальный режим работы фильтров и контактных осветлителей рассчитывают по формулам $$t_з = \frac{1}{K} \cdot \frac{b}{a}\left(x - \frac{X_0}{b}\right); \qquad t_н = \frac{H_{пр} - H_0}{h/t},$$ где $t_з$ — продолжительность защитного действия загрузки фильтра, ч; $t_н$ — продолжительность работы фильтра до момента, когда потеря напора в загрузке доходит до максимально возможной величины, ч; x — толщина слоя загрузки, м; K и X_0 — параметры, определяемые по пп. 6.3.7.2 и 6.3.7.3; $H_{пр}$ — предельно возможная потеря напора в фильтре, м; H_0 — начальная потеря напора в фильтре, м; h/t — скорость прироста напора за фильтроцикл, м/ч, равная

Основные приборы и реактивы	Ход определения

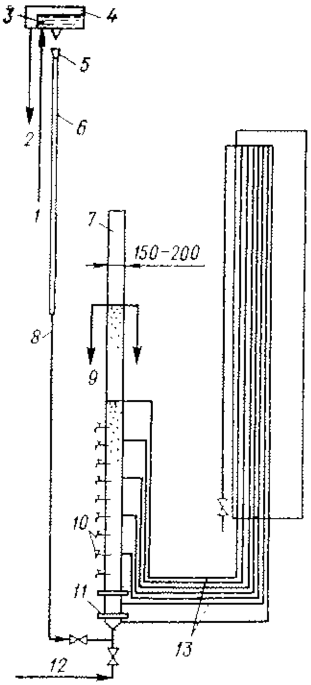


Рис. 6.35. Модельная установка для определения технологических параметров контактных осветлителей:

1 — подвод воды; *2* — перелив; *3* — насадки, регулирующие расходы воды; *4* — стабилизирующий бачок; *5* — ввод реагентов и воды; *6* — воздухоотделитель; *7* — модель контактного осветлителя; *8* — подвод воды в осветлитель; *9* — выход фильтрата и промывной воды; *10* — пробоотборники; *11* — дырчатое дно; *12* — подвод промывной воды; *13* — пьезометры.

6.3.7.2. Значения коэффициентов K и X_0, применяемых при расчете фильтров

C_0	0,03	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30	0,40	0,50
X_0	4,2	3,7	3,0	2,2	1,8	1,20	0,92	0,70
K_0	1,86	1,69	1,51	1,45	1,36	1,23	1,10	1,00

6.3.7.3. Значения коэффициентов K и X_0, применяемых при расчете контактных осветлителей

C/C_0	0,02	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30	0,40	0,50
X_0	8,2	6,8	5,6	4,9	4,3	2,8	1,9	0,7
K	1,40	1,29	1,24	1,19	1,15	1,11	1,04	1,0

6.3.7.4. Значения функции $F(A)$

A	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,45	0,50	0,55	0,6	0,7
$F(A)$	0	0,35	0,85	1,55	2,70	3,70	4,70	6,70	8,70	19,0

Продолжение

Расчет
$\varphi i_0 F(A)\frac{a}{b}$, где φ — безразмерный коэффициент, равный $\left(\frac{d_{экв}}{d_{20}}\right)^2$ ($d_{экв}$ — эквивалентный диаметр загрузки, мм; d_{20} — средний диаметр зерен первого по движению воды слоя загрузки с толщиной, равной 20% полной высоты загрузки, мм; $\varphi > 1$ при движении воды сверху вниз и $\varphi < 1$ при движении воды снизу вверх); i_0 — средний начальный гидравлический уклон в загрузке фильтра, вычисляется делением H_0 на x; $F(A)$ — функция предельной насыщенности порового пространства загрузки, по которому определяют параметр A, характеризующий предельную насыщенность осадком порового пространства фильтрующей загрузки (п. 6.3.7.4). Если скорости фильтрования и размеры зерен загрузки отличаются от эталонных, значения параметров фильтрования определяют по формулам, где величины со звездочками отвечают эталонным значениям ($V^* = 10$ м/ч; $d^* = 1$ мм): $b = b^*\left(\frac{V^*}{V}\right)^{0,7}\left(\frac{d^*}{d}\right)^{1,7}$; $\frac{a}{b} = \left(\frac{a}{b}\right)^*\left(\frac{V}{V^*}\right)^{1,7}\left(\frac{d}{d^*}\right)^{0,7}$; $1 - A = (1 - A^*)\left(\frac{V}{V^*}\right)^{0,5}\left(\frac{d}{d^*}\right)^{0,25}$; $i = i_0^*\left(\frac{V}{V^*}\right)\left(\frac{d^*}{d}\right)^2$. Оптимальной работа фильтровальных установок считается при $t_з = \sigma t_н = t_у$, где σ — коэффициент запаса, равный 1,2—1,3; $t_у$ — продолжительность работы фильтра до промывки (принимается в соответствии с требованиями СНиП)

6.3.8. Определение основных показателей работы контактных осветлителей

Основные приборы и реактивы	Ход определения	Расчет
Фильтровальная установка (рис. 6.35), состоящая из колонки диаметром 150—200 мм, высотой 3 м, с пьезометрами и системой для подачи и отвода воды (загрузка колонны: нижний слой — гравий $d = 8 - 4$ мм, высота слоя 10 см; гравий $d = 4 - 2$ мм, высота 10 см; песок $d = 2 - 0,8$ мм, эквивалент-	Определяют требуемую дозу коагулянта, промывают загрузку колонны восходящим потоком воды, настраивают дозатор коагулянта на заданную дозу. Воду фильтруют снизу вверх со скоростью 5—6 м/ч. Пробы для определения мутности и цветности отбирают через каждый час, а после ухудшения ка-	Экспериментальные данные оформляют в виде графиков (см. рис. 6.34, *а* и *в*). По рис. 6.34, *б* определяют время достижения предельной потери напора $t_в$

Продолжение

Основные приборы и реактивы	Ход определения	Расчет
ный диаметр зерен песка 0,9—1,3 мм, высота 200 см); фотоэлектроколориметр; мерные цилиндры вместимостью 1—2 л; секундомер.	чества фильтрата — через 15—30 мин. Общее время от начала работы осветлителя до предельно допустимого ухудше-	

6.3.9. Технологические исследования по обезжелезиванию воды

6.3.9.1. Обезжелезивание воды

Метод	Основные приборы и реактивы
Обезжелезивание подземных вод	
Обезжелезивание воды фильтрованием с упрощенной аэрацией*	Соляная кислота с относительной плотностью 1,12; реактивы и посуда для определения железа
Обезжелезивание воды аэрацией в сочетании с обработкой хлором или перманганатом калия	Песчаный фильтр (стеклянная трубка диаметром 45—50 мм, высота загрузки 500 мм, крупность песка 0,5—1,2 мм). Хлорная вода; 0,1%-ный раствор перманганата калия; реактивы для определения общего железа и железа (III)

Продолжение

Основные приборы и реактивы	Ход определения	Расчет
1%-ный раствор сульфата алюминия в пересчете на $Al_2(SO_4)_3$	ния качества воды определяет защитное действие загрузки $t_з$	

Ход определения	Расчет
10—12 л исследуемой воды непосредственно на месте отбора пробы медленно со свободным изливом наливают в стеклянный сосуд с открытой поверхностью. Отбирают в две колбы из среднего слоя воды через 0,25; 0,5; 1,0; 2,0 и 3,0 ч по 50 мл пробы. Пробы консервируют 1—2 мл соляной кислоты и определяют в одной содержание железа (III), в другой — содержание общего железа. По разности находят содержание в пробе железа (II)	$\alpha^{**} = \frac{2,3\,(\lg Fe_{общ} - \lg Fe_{зак})}{t}$, где α — показатель скорости окисления; $Fe_{общ}$ — содержание общего железа в воде, мг/л; $Fe_{зак}$ — содержание железа (II) в воде, мг/л; t — время нахождения воды в сосуде перед отбором пробы (0,2; 0,5 ч и т. д.)
Для определения дозы хлора пробы воды наливают в пять трехлитровых сосудов. В первый вводят 0,5 мг/л активного хлора, перемешивают палочкой 1 мин, через 5—10 мин фильтруют через песчаный фильтр (первые порции фильтрата отбрасывают) и определяют содержание общего железа. Промыв песок на фильтре током воды снизу вверх, такую же операцию повторяют с оставшимися четырьмя сосудами, вводя соответственно 1, 3, 5 и 8 мг/л хлорной воды. Рекомендуемая доза обеспечивает содержание железа менее 0,3 мг/л. Для определения дозы перманганата калия опыт проводят аналогично, вводя в сосуды вместо хлорной воды соответствующие количества перманганата калия. Рекомендуемая доза обеспечивает содержание не более 0,3 мг/л железа и не более 0,1 мг/л марганца	Дозу хлора или перманганата определяют по графику «доза реагента — остаточное железо» с учетом допустимых норм содержания железа

Метод	Основные приборы и реактивы
Обезжелезивание поверхностных вод	
Обезжелезивание воды с применением коагулянта, извести и хлора	Цилиндры для проведения коагуляции (см. п. 6.3.1). Реактивы для проведения коагуляции с подщелачиванием и хлорирования (см. пп. 6.3.1 и 6.3.3)

* Метод рекомендуется при значениях α более 0,06.

** Продолжительность «зарядки» загрузки фильтра — время, необходимое для полу 0,3 мг/л железа.

6.3.9.2. Определение продолжительности зарядки загрузки фильтров

Показатель скорости окисления	Продолжительность зарядки загрузки, ч, до	Показатель скорости окисления	Продолжительность зарядки загрузки, ч, до
0,6	50	0,14	200
0,3	70	0,1	240
0,22	120		

Продолжение

Ход определения	Расчет
Если используемая для осветления и обесцвечивания воды доза коагулянта не обеспечивает обезжелезивания, дополнительно к коагулянту в воду вводят хлор, перманганат калия или известь. В этом случае при определении дозы перманганата калия и хлора в цилиндры кроме коагулянта вводят хлор или перманганат калия и оставляют сосуды на 1 ч. В дальнейшем опыт проводят так, как описано выше. Для определения дозы извести пробы отбирают в трехлитровые сосуды. В каждый сосуд вводят оптимальную дозу коагулянта, дозу извести и, в случае необходимости, оптимальную дозу хлора. Содержимое сосудов тщательно перемешивают и через 1 ч проводят определение	Дозу извести для первого сосуда рассчитывают по формуле $$Д_{CaO} = 28\left(\frac{CO_2}{44} + \frac{Д_к}{57}\right),$$ где $Д_{CaO}$ — доза извести, мг/л; CO_2 — количество свободной углекислоты, мг/л; $Д_к$ — доза сульфата алюминия в расчете на $Al_2(SO_4)_3$, мг/л. Во второй сосуд вводят 50% рассчитанной дозы, в третий — 150%

чения на зернах загрузки каталитической пленки, позволяющей получать в фильтрате менее

7. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ ВОД

7.1. РЕКОМЕНДУЕМЫЕ СПОСОБЫ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ВОДЫ (СНиПII-31—74)

Показатели, ухудшающие качество воды	Способ обработки	Рекомендуемые реагенты
Мутность	Коагулирование, обработка коагулянтами	Коагулянты — сернокислый алюминий (сульфат алюминия), хлорное железо (хлорид железа (III)) и др.; флокулянты — полиакриламид, активная кремяекислота
Цветность, повышенное содержание органических веществ и планктона	Предварительное хлорирование, коагулирование, обработка флокулянтами	Жидкий хлор, хлорная известь, коагулянты, активная кремнекислота
Низкая щелочность, затрудняющая коагулирование	Подщелачивание	Известь (оксид кальция), сода (карбонат натрия)
Нестабильная вода		
положительный индекс насыщения (отложение карбоната кальция)	Подкисление, фосфатирование	Кислоты — серная, соляная; гексаметафосфат, триполифосфат (ортофосфат) натрия
отрицательный индекс насыщения (коррозия)	Подщелачивание, фосфатирование	Известь (оксид кальция), сода (карбонат натрия), гексаметафосфат или триполифосфат (ортофосфат) натрия
Привкусы и запахи	Углевание, предварительное хлорирование, то же с преаммонизацией, обработка перманганатом калия	Активный уголь, жидкий хлор, хлорная известь, перманганат калия, аммиак
Бактериальные загрязнения	Хлорирование, озонирование	Жидкий хлор, хлорная известь, гипохлориты, озон, аммиак
Недостаток фтора	Фторирование	Фтористый или кремнефтористый натрий (фторид или кремнефторид натрия), кремнефтористый аммоний (кремнефторид аммония)

Продолжение

Показатели, ухудшающие качество воды	Способ обработки	Рекомендуемые реагенты
Избыток фтора	Обесфторивание	Активированный оксид алюминия
Избыток железа и марганца	Хлорирование, подщелачивание, коагулирование, обработка перманганатом	Жидкий хлор, известь (оксид кальция), сода (карбонат натрия), коагулянты, перманганат калия, катиониты
Избыток солей жесткости	Декарбонизация, известково-содовое умягчение, коагулирование, ионный обмен	Известь (оксид кальция), сода (карбонат натрия); коагулянты — хлорное железо (хлорид железа (III)), железный купорос (сульфат железа (II)); катиониты
Общее солесодержание выше нормы	Ионный обмен, электродиализ	Катиониты, аниониты
Содержание кремнекислоты выше нормы	Коагулирование, магнезиальное обескремнивание, сорбционное обескремнивание, ионный обмен	Коагулянты, каустический магнезит (оксид магния), известь (оксид кальция), магнезиальный сорбент, аниониты
Наличие сероводорода	Хлорирование, коагулирование, подкисление	Жидкий хлор, коагулянты, кислоты
Растворенный кислород	Связывание кислорода восстановителями	Сульфит или тиосульфат натрия, сернистый газ (оксид серы (IV)), гидразин

7.2. КОАГУЛЯЦИЯ ПРИМЕСЕЙ ВОДЫ

7.2.1. Гидролиз солей алюминия и железа, используемых в качестве коагулянтов

Коагуляцией называется процесс укрупнения частиц в дисперсной системе при их слипании. Она завершается, как правило, образованием агрегатов частиц, видимых невооруженным глазом и выпадающих в осадок.

В технологии водообработки под термином «коагулирование» подразумевают совокупность всех методов, применяемых в процессе коагуляции примесей воды. В качестве коагулянтов применяют сульфаты или хлориды алюминия или железа. В воде эти соли слабых оснований и сильных кислот гидролизуют. Образующиеся при растворении этих солей в воде ионы Al^{3+} или Fe^{3+} взаимодействуют с содержащимися в ней в результате электролитической диссоциации ионами OH^- с выделением труднорастворимых гидроксидов. Процесс гидролиза протекает в несколько стадий и в общем виде может быть представлен уравнениями

$$Me^{3+} + HOH \rightleftarrows Me(OH)^{2+} + H^+$$
$$Me(OH)^{2+} + HOH \rightleftarrows Me(OH)_2^+ + H^+$$
$$\underline{Me(OH)_2^+ + HOH \rightleftarrows Me(OH)_3\downarrow + H^+}$$
$$Me^{3+} + 3HOH \rightleftarrows Me(OH)_3\downarrow + 3H^+$$

Физико-химическая сущность протекающих при этом явлений такова. В водных растворах солей алюминия и железа предполагают существование аквакомплексных ионов $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ и $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, т. е. комплексных ионов, содержащих воду в качестве лигандов. Вода — слабый амфотерный электролит, при диссоциации которого образуются одинаковые количества гидратированных протонов и ионов гидроксила (см. п. 1.6.1). При координации молекул воды ионами металла диссоциация ее усиливается и протоны выталкиваются из внутренней сферы аквакомплексов, в результате чего образуются гидроксокомплексы (лиганды — группы OH^-), а раствор становится кислым:

$$[Me(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Me(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+$$

Таким образом, кислая реакция водных растворов солей алюминия и железа объясняется отщеплением протона от гидратированного иона металла (протолиз).

Как видно из приведенных реакций, на каждой стадии выделяется эквивалентное количество ионов водорода. Если их не связывать в недиссоциированные соединения, процесс гидролиза останавливается. Обычно гидролиз как равновесный процесс характеризуют константой гидролиза $K_{гидр}$, степенью гидролиза β и активной концентрацией появляющихся в воде ионов водорода a_{H^+} или pH среды.

Для первой стадии гидролиза коагулянтов действительны зависимости, выведенные для солей, образованных одно- и одновалентными ионами. Константа и степень гидролиза солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, определяются выражениями

$$K_{гидр} = \frac{[Me^+][OH^-]}{[MeOH]} = \frac{K_o K_w}{[H^+]};$$

$$\beta = \frac{K_o}{K_w};$$

pH раствора при гидролизе определяется по формуле

$$pH = 7 - pK_o + \lg C,$$

где K_o — констакта диссоциации основания; C — концентрация гидролизующейся соли в растворе.

Измеряя pH растворов коагулянтов и зная их концентрацию, можно рассчитать степень гидролиза соли, так как дальше первой стадии процесс в данном случае не протекает (см. п. 2.14.9). Как правило, с разбавлением растворов коагулянтов степень гидролиза возрастает.

Присутствующие в природных водах гидрокарбонаты связывают образующиеся при гидролизе ионы водорода в малодиссоциированную угольную кислоту, и процесс протекает необратимо. В общем виде гидролиз ионов этих трехвалентных металлов в присутствии гидрокарбонат-ионов может быть представлен уравнением

$$Me^{3+} + 3H_2O + 3HCO_3^- = Me(OH)_3\downarrow + H_2CO_3$$

Эту реакцию можно рассматривать как гидролиз двустороннеслабых солей, образованных, с одной стороны, слабыми основаниями $Al(OH)_3$ или $Fe(OH)_3$ и, с другой — слабой угольной кислотой. Так как вода присутствует в большом избытке и концентрация ее практически не изменяется, скорость реакции гидролиза может быть представлена следующей простой зависимостью, действительной для реакций первого порядка:

$$v = \frac{\alpha\,[Me(OH)_3]}{dt} = K[Me^{3+}]\,[HCO_3^-]^3 = K\alpha c'$$

Из приведенного выражения следует, что скорость гидролиза солей алюминия и железа прямо пропорциональна их концентрации.

Из обобщенного уравнения реакции гидролиза видно, что наряду с образованием труднорастворимого гидроксида и малодиссоциированной углекислоты снижается щелочность воды, обусловленная в основном гидрокарбонатными ионами, которые образуют буферную систему с pH, близким к 7.

Используя приведенное уравнение реакции, можно рассчитать, что 1 мг · экв щелочности воды соответствует 57 мг $Al_2(SO_4)_3$, 54 мг $FeCl_3$, 68 мг $Fe_2(SO_4)_3$ и 77 мг $FeSO_4$. Эти эквивалентные массы безводных солей применяются при пересчете дозировок коагулянтов и расчете доз подщелачивающих реагентов. Характерно, что для сульфата алюминия, хлорида железа (III) и сульфата железа (II) (в расчете на оксид железа (III) его эквивалентная масса равна 51 мг) эквивалентные массы практически очень близки.

Произведения растворимости гидроксидов алюминия и железа имеют следующие значения:

$$L_{Al(OH)_3} = [Al^{3+}][OH^-]^3 = 1{,}9 \cdot 10^{-33}\ (25^\circ C);$$

$$L_{Fe(OH)_3} = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = 10^{-38}\ (18^\circ C).$$

Использовав зависимость $S = \sqrt[4]{L_{Me(OH)_3}/27} = [Me^{3+}]$, можно определить растворимости гидроксидов: для алюминия она равна $3 \cdot 10^{-9}$, для железа—$2 \cdot 10^{-10}$ моль/л. Учитывая, что дозы коагулянтов, применяемые для обработки воды, лежат в пределах 10^{-5}—10^{-4} моль/л, легко вычислить пересыщения, образующиеся при выделении гидроксидов: они соответствуют области существования метастабильных систем — спонтанное образование зародышей не происходит (лабильные системы) и конденсация твердой фазы возможна лишь на вносимых извне затравках.

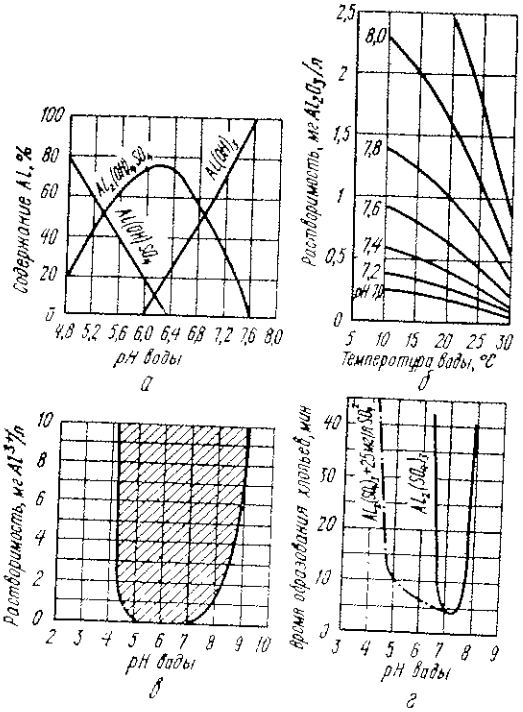


Рис. 7.1. Свойства коагулятов, образующихся при добавлении в воду $Al_2(SO_4)_3$ при различных значениях pH:

а — состав выделяющихся осадков; *б* — растворимость осадков в зависимости от температуры и pH среды; *в* — область наличия осадков (на рисунке заштрихована); *г* — влияние добавления сульфат-ионов на коагуляцию.

В зависимости от pH воды и ее ионного состава при гидролизе солей алюминия возможно выделение в осадок $Al(OH)^{2+}$, $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al(OH)_3$, $Al(OH)_4^-$, $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_8(OH)_{20}^{4+}$, а при гидролизе солей железа (III) — $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_4^-$, $Fe_2(OH)^{3+}$, $Fe_2(OH)_5^+$, $Fe_3(OH)_4^{5+}$ и др. (см. п. 2.14.9). Состав коагулята в случае применения сульфата алю-

миния при разных pH среды приведен на рис. 7.1, *а*. Из графика, приведенного на рис. 7.1, *б*, видно, что растворимость гидроксида алюминия уменьшается при повышении температуры и понижении pH воды. При pH воды ниже 4,5 гидролиз сульфата алюминия не сопровождается выделением осадка, так как образуются растворимые оксисоли (рис. 7.1, *в*); при pH выше 8,5 осадок растворяется вследствие образования алюминатов; кинетика хлопьеобразования улучшается при увеличении в воде концентрации сульфат-ионов.

Необходимо отметить, что гидроксид алюминия является типичным амфотерным соединением. В кислой среде он взаимодействует с ионами водорода:

$$Al(OH)_3 + 3H^+ \rightleftarrows Al^{3+} + 3H_2O$$

в щелочной — с гидроксильными ионами:

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightleftarrows AlO_2^- + 2H_2O$$

Константа равновесия первой реакции $K_1 = \frac{[Al^{3+}]}{[H^+]^3}$, откуда $[Al^{3+}] = K_1[H^+]^3$; константа равновесия второй — $K_2 = \frac{[AlO_2^-]}{[OH^-]}$, откуда $[AlO_2^-] = K_2K_w/[H^+]$.

Таким образом, растворимость гидроксида в кислой среде прямо пропорциональна концентрации водородных ионов в третьей степени, в щелочной — обратно пропорциональна ей. Из этих выражений следует, что минимальная растворимость гидроксида алюминия наблюдается лишь при определенных значениях pH среды.

В отличие от алюминия железо образует гидроксиды с весьма слабыми амфотерными свойствами, поэтому растворяться они могут лишь при низких pH среды. Гидроксид железа (II) выделяется в осадок лишь при pH $>$ 8.

Процесс конденсационного образования золей гидроксидов алюминия и железа можно рассматривать состоящим из трех взаимо... гидролиза, возникновения в пересыщенном растворе зародышей твердой фазы, роста зародышей и превращения их в частицы, образующие микрогетерогенную систему; последняя стадия происходит путем коагуляции первичных частиц (зародышей). Электронно-микроскопические исследования показали, что частицы возникающих золей вначале имеют вид глобул с аморфным строением и лишь с течением времени приобретают кристаллическую структуру. В этом заключается основная специфика коагуляции гидроксидов алюминия и железа в момент их образования при гидролизе солей, используемых в качестве коагулянтов при обесцвечивании и осветлении воды.

7.2.2. Физическая теория устойчивости и коагуляции ионностабилизированных коллоидных систем

В основу современной физической теории устойчивости и коагуляции ионностабилизированных коллоидных систем положены представления о молекулярных силах притяжения и электростатических силах отталкивания между частицами золя, являющимися основными слагающими (молекулярная и электростатическая компоненты) расклинивающего давления жидкой пленки. Как видно из рис. 7.2, *а*, на результирующей потенциальной кривой взаимодействия частиц при больших расстояниях между ними наблюдается неглубокий минимум (дальняя потенциальная яма), свидетельствующий о превалировании сил молекулярного притяжения. Это объясняется тем, что силы молекулярного притяжения убывают по степенному закону, а силы электростатического отталкивания — по экспоненциальному. На средних расстояниях (около 100 нм), отвечающих размеру эффективных ионных оболочек частиц, преобладают силы электростатического отталкивания, чему соответствует энерге-

тический барьер на результирующей кривой. При более близких расстояниях значительно преобладают силы притяжения, что характеризуется резким спадом результирующей кривой (ближняя потенциальная яма).

Отрицательный неглубокий минимум на результирующей кривой при сравнительно больших расстояниях между частицами хорошо согласуется с явлением тиксотропии коллоидных систем; положительный максимум на кривой для средних расстояний поясняет неэффективность части столкновений частиц при медленной коагуляции, а глубокая потенциальная яма на близких расстояниях отвечает физическому контакту обеих частиц. Это устойчивое состояние системы, при котором она обладает наименьшей свободной энергией. Некоторые авторы полагают, что на поверхности частиц (в основном лиофильных систем) все же остается несколько молекулярных слоев дисперсионной среды.

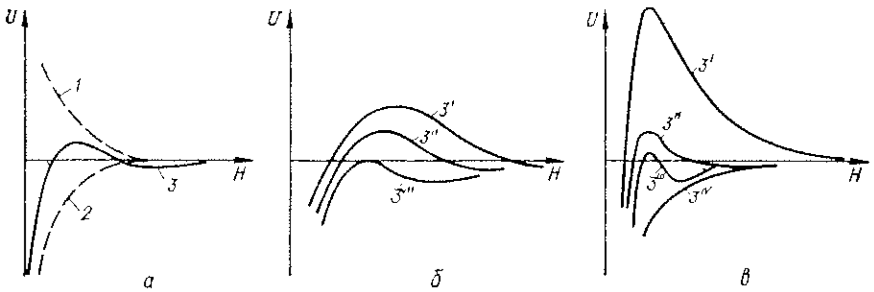


Рис. 7.2. Потенциальные кривые, характеризующие парное взаимодействие частиц:

а — в обычном ионностабилизированном золе: *1* — энергия электростатического отталкивания, *2* — энергия молекулярного притяжения, *3* — результирующая потенциальная кривая;
б — при нейтрализационной и *в* — концентрационной коагуляции (номера кривых на *б* возрастают с уменьшением φ_0-потенциала, на *в* — с увеличением *z*).

Первые количественные расчеты по устойчивости лиофобных золей произведены Б. В. Дерягиным еще в 30-е годы и завершены им совместно с Л. Д. Ландау в начале 40-х годов; аналогичные взгляды в дальнейшем развиты в работах Фервея и Овербека. По начальным буквам фамилий авторов — основоположников физической теории устойчивости и коагуляции ионностабилизированных коллоидных систем ее часто называют теорией ДЛФО. Для двух предельных случаев коагуляции — нейтрализационной и концентрационной — эта теория дает объяснения, согласующиеся с эмпирическими закономерностями.

При нейтрализационной коагуляции, наблюдаемой у золей со слабо заряженными частицами, теория, развитая Б. В. Дерягиным, позволяет определить, при каком критическом значении φ_0-потенциала $\varphi_{0\,кр}$*, снижающегося вследствие уменьшения адсорбции потенциалопределяющих ионов, исчезает энергетический барьер, т. е. когда результирующая потенциальная кривая коснется оси абсцисс только в одной точке (кривая *3* на рис. 7.2, *б*).

$$\varphi_{0\,кр} = \sqrt{C \frac{A}{\varepsilon \cdot 1/\chi}} = \sqrt{C \frac{A\chi}{\varepsilon}},$$

где *C* — константа; *A* — постоянная притяжения; ε — диэлектрическая проницаемость раствора; $1/\chi$ (или *h*) — толщина диффузных слоев, окружающих обе притягивающиеся коллоидные частицы.

* По уточненным представлениям, область электростатических сил отталкивания определяется потенциалом φ_δ, отвечающим границе слоя Штерна; $\varphi_\zeta < \varphi_0$.

В эмпирической зависимости, установленной Эйлером и Крофом,

$$\varphi_0^2 h = \varphi_0^2 \cdot 1/\chi = C \frac{A}{\varepsilon} \gtrless B$$

B — некоторая критическая величина, определяемая экспериментально; $\varphi_0^2 h > B$ характеризует условие коагуляции, а $\varphi_0^2 h < B$ — условие устойчивости системы.

Концентрационная коагуляция, наблюдаемая у золей с сильно заряженными частицами, согласно теории ДЛФО, происходит вследствие электростатического эффекта сжатия двойного электрического слоя в результате увеличения концентрации индифферентного электролита в системе — толщина ионных атмосфер уменьшается. При этом наблюдается увеличение глубины вторичного потенциального минимума, что обусловливает возрастание вероятности дальней агрегации, а также изменяется форма потенциальных кривых парного взаимодействия частиц (рис. 7.2, *в*). На основании теоретических расчетов Б. В. Дерягин и Л. Д. Ландау установили, что энергетический барьер исчезает на диаграмме «энергия — расстояние между частицами золя», когда достигается порог коагуляции $\gamma = C \frac{\varepsilon (KT)^5}{A^2 e^6 z^6}$. Порог концентрационной коагуляции не зависит от φ_0-потенциала* и определяется значениями постоянной A, диэлектрической проницаемости раствора ε, температуры среды T и валентности противоиона z (в шестой степени), константы C, слабо зависящей от асимметрии электролита, т. е. от отношения числа зарядов катиона и аниона, заряда электрона e. Полученное выражение дает теоретическое обоснование эмпирическому правилу Шульце — Гарди, и вычисленные по нему отношения значений порогов коагуляции для одно-, двух-, трех- и четырехвалентных ионов в первом приближении согласуются с опытными данными.

Существуют и другие причины устойчивости коллоидных систем; так, устойчивость водных дисперсий может быть обусловлена образованием на поверхности частиц достаточно развитых гидратных слоев. Между гидратными оболочками отсутствует молекулярное притяжение, так как сила взаимодействия молекул слоя практически равна силе взаимодействия молекул среды. Для сближения частиц необходимо совершить работу по удалению гидратных оболочек, что обусловливает значительные силы отталкивания. Гидратация частиц происходит в случае, когда поверхностные молекулы дисперсной фазы сильно взаимодействуют с молекулами воды за счет химических связей или прочных мостиков. Частным примером таких систем являются гидрозоли SiO_2 и гидроксидов многовалентных металлов.

Физическая теория коагуляции лиофобных коллоидов и суспензий, которой предусматривается слипание подобных друг другу частиц (гомокоагуляция), развита Б. В. Дерягиным на изучении явления слипания разнородных частиц (гетерокоагуляция) и прилипания частиц дисперсной системы к чужеродной поверхности (гетероадагуляция). Последние наблюдаются в практике удаления взвешенных частиц при осветлении воды коагулянтами и при извлечении из воды нескоагулированных взвесей на скорых фильтрах. С этими же явлениями связаны выпадение осадков при смешении вод в устьях рек, кольматация почв и грунтов и другие процессы, протекающие в водной среде.

При различии природы сближающихся частиц (гетерокоагуляции) возможно изменение как молекулярных сил сцепления, так и их электростатического взаимодействия. Молекулярные силы могут проявить результирующее отталкивание вместо притяжения, а электростатические, наоборот, — притяжение, если потенциалы частиц разноименны или потенциал одной из фаз равен нулю. Эти обстоятельства скажутся в количественной модификации

* Значение силы электростатического отталкивания для сильно заряженных частиц не возрастает безгранично, а стремится к конечному пределу при φ_0-потенциале порядка 100 мВ вследствие притяжения противоионов к поверхности частиц.

критериев устойчивости для нейтрализационной и концентрационной коагуляции. Увеличение концентрации электролитов может вызвать уменьшение радиуса действия сил притяжения, способствуя тем самым стабилизации, разбавление может оказывать противоположное действие, приводя к гетерокоагуляции. Если заряды поверхностей значительны и разноименны, то возможно равнозначное влияние обоих ионов электролита на коагуляцию, его критическую концентрацию.

7.2.3. Механизм процессов обесцвечивания и осветления воды

По современным представлениям, процесс обесцвечивания природной воды коагулянтами происходит в результате адсорбции коллоидных окрашенных примесей на поверхности частиц гидроксидов алюминия или железа, обладающих огромной активной поверхностью. Одновременно протекающая коагуляция гидроксидов алюминия или железа, а также последующее их выпадение в осадок вместе с адсорбированными на их поверхности примесями происходит под действием растворенных в воде электролитов, что приводит к удалению из очищенной воды отработанного сорбента.

Осветление природных вод определяется свойствами присутствующих в них взвешенных веществ. Эффективное хлопьеобразование наступает лишь при добавлении коагулянтов, образующих нерастворимые гидроксиды, к развитой поверхности которых прилипают в результате адгезии частицы взвешенных веществ. Эти взвешенные в воде частицы могут служить также центрами образования твердой фазы при конденсационном выделении гидроксидов из раствора. Большое значение имеет и захватывание взвеси сетчатыми структурами оседающих гидроксидов.

В результате коагуляционных процессов образуются сверхмицеллярные структуры гидратированных гидроксидов алюминия или железа. Их возникновение обусловлено тем, что агрегаты частиц золей этих гидроксидов имеют неправильную форму. На отдельных участках поверхности таких агрегатов наблюдается снижение термодинамического потенциала и концентрации компенсирующих ионов; при соприкосновении таких участков агрегаты слипаются. Однако наличие у агрегатов участков с повышенным потенциалом препятствует их полному слипанию. В результате формируются структуры, состоящие из пространственных ячеек, внутри которых заключена вода. При соответствующей концентрации дисперсной фазы сверхмицеллярные структуры распространяются на весь объем коагулирующей системы. С постепенным упрочнением связей в определенных участках коагуляционной структуры достигаются предельные напряжения, обусловливающие разрыв сплошной структуры на отдельные хлопья.

Коллоидные частицы гидроксидов и оксисолей, выделяющихся при гидролизе солей-коагулянтов, в нейтральной и слабокислой средах вследствие сорбции катионов водорода и алюминия или железа имеют положительный заряд. Поэтому на кинетику процесса их коагуляции большое влияние оказывает анионный состав среды.

При исследовании электролитной коагуляции на разбавленных диализованных золях гидроксидов алюминия и железа выявлено, что максимальная скорость коагуляции обусловливается такими пороговыми концентрациями ионов в растворе: Cl^- — 0,07 н.; OH^-— 0,1—0,3 н.; HCO_3^-— 0,005н.; SO_4^{2-}— 0,001—0,002 н. Поскольку в природных водах концентрация анионов обычно ниже этих величин, то коагуляция гидроксидов протекает с меньшей скоростью.

Для систематизированного изучения влияния ионного состава среды на кинетику электролитной коагуляции гидроксидов алюминия и железа были проведены исследования с применением триангулярных диаграмм. При до-

бавлении хлоридов алюминия или железа в растворы тройной системы, содержащей анионы HCO_3^-, Cl^- и SO_4^{2-}, наиболее быстрое хлопьеобразование и осаждение гидроксидов наблюдается в двойных смесях с анионами HCO_3^-—Cl^- и наиболее медленное — с анионами HCO_3^- — SO_4^{2-} (рис. 7.3). При низкой щелочности среды и большом содержании хлоридов в исходных растворах гидроксиды алюминия и железа не коагулируют. Таким образом, ионы хлора при высоких pH среды оказывают сенсибилизирующее, а при низких — стабилизирующее влияние на коагуляцию гидроксидов. В случае добавления

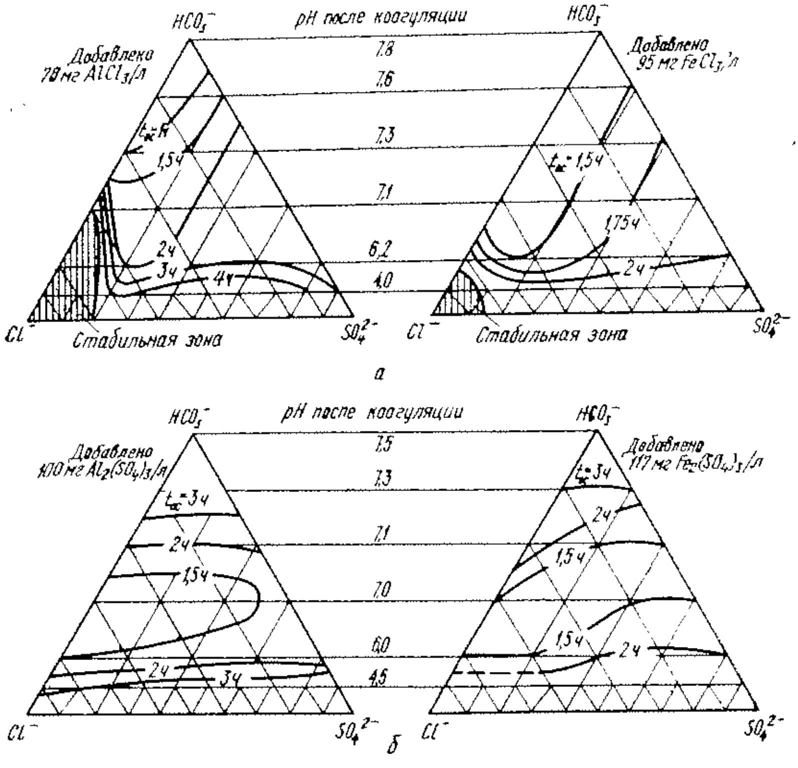


Рис. 7.3. Время гидролиза, коагуляции и осаждения гидроксидов при использовании хлоридов (*а*) и сульфатов (*б*) алюминия и железа в солевых системах с различным анионным составом при температуре 20 °C (сумма солей натрия 10 мг·экв/л).

сульфатов алюминия или железа, когда в исходные смеси тройной системы вносятся с гидролизующимися солями сульфатные ионы, хлопьеобразование и осаждение гидроксидов в основном зависят от pH среды. Проведенные макроскопические наблюдения позволили разграничить наличие хлоридного и сульфатного эффектов при коагуляции гидроксидов алюминия и железа.

Катионы Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+ оказывают меньшее влияние на протекание коагуляции. Из катионов жесткости лишь катионы Ca^{2+} могут оказывать действие на ход коагуляции, и только в водах, содержащих большие количества ионов SO_4^{2-}. Такое действие может быть объяснено формированием микро-

кристаллов $CaSO_4$ в адсорбционных слоях коллоидных мицелл, являющихся центрами коагуляции.

Сближение частиц на расстояние, при котором происходит их слипание, достигается при столкновениях в результате броуновского движения (молекулярно-кинетическая коагуляция), перемешивания среды (градиентная коагуляция) или в результате направленного перемещения частиц, движущихся с различными скоростями под влиянием силы тяжести (гравитационная коагуляция).

Скорость молекулярно-кинетической коагуляции, иногда называемой перикинетической коагуляцией, монодисперсных частиц определяется уравнением $\frac{dn}{dt} = -8\pi Da\omega n^2$, или после интегрирования $\frac{1}{n_t} = \frac{1}{n_0} + 8\pi a D\omega t$, где a — размер частиц; n — число частиц; D — коэффициент их диффузии; ω — отношение сферы действия межмолекулярных сил к размеру частиц.

Эта зависимость действительна в начальный период коагуляции при условии, что все столкновения частиц эффективны. Молекулярно-кинетическая коагуляция ускоряется при несимметричной форме частиц, а также при полидисперсности золя; по мере укрупнения частиц скорость коагуляции значительно снижается.

Скорость градиентной коагуляции характеризуется выражением $\frac{dn}{dt} = K_r a^3 G\omega^3 n^2$, где K_r — коэффициент, зависящий от режима (равный 4/3 для ламинарного потока и 12 для турбулентного потока); G — средний градиент скорости, $с^{-1}$ (по Кэмпу и Штейну вычисляется по формуле $G = \sqrt{W/\eta Q t}$, где W — работа, затрачиваемая на перемешивание; Q — перемешиваемый объем; η — вязкость воды; t — время перемешивания).

Градиентная коагуляция наблюдается в моно- и полидисперсных системах при условии, что размер некоторой части частиц превышает критический — 2—3 мкм. Перемешивание, приводящее к неравномерному движению отдельных объемов воды, обусловливает в этом случае столкновение и слипание частиц на границе макро- и микропотоков; с увеличением интенсивности перемешивания скорость градиентной коагуляции возрастает. Однако по мере роста сверхмицеллярных агрегатов макро- и микропотоки, движущиеся с различными скоростями, усиливают неравномерные напряжения в отдельных участках структуры хлопьев, что приводит к их разрушению. Оптимальный размер хлопьев наблюдается при таком градиенте скорости, когда хлопьеобразование и разрушение хлопьев протекают с одинаковой интенсивностью (при коагуляции примесей воды 30—60 $с^{-1}$). Аналогично влияет и длительность перемешивания; по Кэмпу и Штейну оптимальная продолжительность перемешивания определяется зависимостью $Gt = 10^4—10^5$, где G и t выражены соответственно в $с^{-1}$ и с.

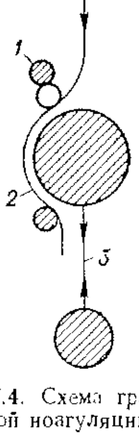


Рис. 7.4. Схема гравитационной коагуляции:

1 — подтягивание частиц; 2 — осаждение захватом; 3 — инерционные столкновения.

Гравитационная коагуляция происходит в результате инерционных явлений, осаждения захватом и подтягивания частиц (рис. 7.4). Коагуляция под действием инерционных сил при прямом столкновении оседающих полидисперсных частиц происходит только в грубодисперсных системах (размер частиц более 100 нм). Чаще наблюдаются осаждение захватом и подтягивание, происходящие при движении мелких частиц по искривленным траекториям.

7.2.4. Применение различных солей алюминия и железа

7.2.4.1. Коагуляция солями алюминия

Основным реагентом, применяемым для обработки воды, является сернокислый алюминий (сульфат алюминия); выпускается очищенный и неочищенный технический продукт. Образующийся при гидролизе сульфата алюминия в природных водах гидроксид обладает бóльшей адсорбционной емкостью, чем гидроксид железа (III).

В последнее время в Советском Союзе начали выпускать для обработки воды сульфат алюминия в растворе, содержащем 23—25% $Al_2(SO_4)_3$. Его применение исключает необходимость иметь на станции устройство и оборудование для растворения коагулянта, а также упрощает и удешевляет погрузочно-разгрузочные работы и транспортирование. Налаживается производство оксихлорида алюминия $Al_2(OH)_5Cl \cdot 6H_2O$, иногда называемого щелочным коагулянтом. При его применении щелочность обрабатываемой воды снижается незначительно, что особенно важно для мягких вод.

Изоэлектрическая область для гидроксида алюминия, в которой он имеет наименьшую растворимость, соответствует pH 6,5—7,8. При более низких значениях pH образуются частично растворимые оксисоли, при более высоких — растворимые алюминаты. При температуре ниже 4° С в результате возрастания гидратации гидроксида алюминия наблюдаются замедление процессов хлопьеобразования и отстаивания, быстрое засорение фильтров, отложение осадка гидроксида алюминия в трубах и, наконец, попадание остаточного алюминия в очищенную воду и образование хлопьев гидроксида в воде уже после разбора ее потребителями.

7.2.4.2. Коагуляция солями железа

Основными коагулянтами, применяемыми при обработке воды, являются хлорное железо (хлорид железа (III)), железный купорос (сульфат железа (II)), сернокислое окисное железо (сульфат железа (III)).

Раствор хлорида железа (III) может быть приготовлен на месте потребления хлорированием стальной стружки в водной среде. Смесь хлорида и сульфата железа (III) получают при хлорировании раствора сульфата железа (II).

Соли железа (III) в качестве коагулянтов имеют ряд преимуществ по сравнению с сульфатом алюминия: улучшается коагуляция при низкой температуре воды, отсутствует заметное влияние на этот процесс pH среды, ускоряется осаждение скоагулированных частиц и уменьшается время отстаивания (плотность хлопьев гидроксида железа (III) больше плотности осадка гидроксида алюминия).

Окисление $Fe(OH)_2$, образующегося в результате гидролиза сульфата железа (II), при $pH < 8$ протекает медленно, что приводит к неполному его осаждению и неудовлетворительному ходу коагуляции. В случаях применения этой соли вводят в воду известь, активный хлор или оба реагента вместе, усложняя и удорожая обработку. Поэтому сульфат железа (II) используют главным образом на станциях известкового или известково-содового умягчения воды, так как при удалении магнезиальной жесткости поддерживают pH 10,2—10,3, при котором соли алюминия неприменимы.

Соли железа необходимо тщательно дозировать, так как нарушение дозировки приводит к проскоку железа в очищенную воду. Хлопья гидроксида железа осаждаются неравномерно, в связи с чем в воде остается большое количество мелких хлопьев, поступающих на фильтры. Этого удается избежать при добавлении сульфата алюминия.

7.2.4.3. Применение смешанных коагулянтов и другие методы коагуляционной обработки воды

Смешанный алюмо-железный коагулянт приготовляют из растворов сульфата алюминия (чистого или неочищенного) и хлорида железа (III) в соотношении $FeCl_3 : Al_2(SO_4)_3 = 1 : 1$. На 1 т $FeCl_3$ следует брать неочищенного сульфата алюминия около 3 т, поскольку он содержит приблизительно 30% $Al_2(SO_4)_3$. Указанное соотношение может несколько изменяться в конкретных условиях работы очистных станций. Максимальное отношение $FeCl_3$ к $Al_2(SO_4)_3$ при использовании смешанного коагулянта равно 2 : 1.

Вода, очищенная смешанным коагулянтом, как правило, не дает отложений в трубах даже при низкой температуре, поскольку образование и осаждение хлопьев заканчивается в основном до фильтров, хлопья осаждаются равномерно, и в отстойниках достигается более полное осветление. Применение смешанного коагулянта позволяет существенно уменьшить расход реагентов.

Для улучшения хлопьеобразования и качественных показателей обрабатываемой воды рекомендуются различные методы. В частности, рекомендуется обработка воды сульфатом алюминия или хлоридом железа (III) с предварительным выделением гидроксидов. Сущность этого метода заключается в том, что расчетные дозы сульфата алюминия и гидроксида кальция (известкового молока) вводятся в промежуточный реактор, куда подается 1% обрабатываемой воды. В реакторе образуются мелкие хлопья гидроксидов и оксисолей алюминия, которые обладают высокой сорбционной способностью и хорошо агломерируются в крупные хлопья. Затем из реактора эта суспензия подается в поток воды, поступающей на станцию очистки.

Предложен также метод раздельного коагулирования воды: поток поступающей на обработку воды делится на две части и в одну из них вводится коагулянт. После появления хлопьев оба потока смешиваются. Повышение начальной концентрации коагулянта создает оптимальные условия для коагуляции (так называемая концентрированная коагуляция).

Для обработки высокоцветной воды применяется раздельная обработка воды коагулянтом и хлором по сооружениям. Этот метод отличается от описанных выше тем, что потоки воды смешиваются после отстойников или на фильтрах. Так как один из потоков несет мельчайшие хлопья гидроксида алюминия, а другой — взвесь отрицательно заряженных глинистых частиц, при смешивании их происходит взаимная коагуляция. Образующиеся хлопья хорошо задерживаются фильтрами.

При обработке высокоцветной маломутной воды хорошие результаты получены при дробной коагуляции, в ходе которой 30—35% оптимальной дозы коагулянта вводят в водоприемный колодец насосной станции 1-го подъема с целью замутнения воды, а 70—65% дозы — в смеситель.

Для обесцвечивания и осветления вод с небольшой цветностью и мутностью успешно применяется периодическая коагуляция, когда подача реагента на определенные интервалы времени (до 30 мин) прекращается: извлечение загрязнений происходит на хлопьях коагулянта гидроксидов вследствие неполного использования их адсорбционной или адгезионной способности.

При низких температурах воды иногда применяют «дефицитные» дозы коагулянта, при которых хлопьеобразование в технологических сооружениях не наблюдается, а выделение коагулятов происходит в зернистой загрузке фильтров (контактная коагуляция).

В целях улучшения хлопьеобразования при низких температурах обрабатываемой воды добавляют 10 мг/л взвеси (размер частиц меньше 3 мкм) или 2—5 мг/л порошкообразного активированного угля; рекомендуют также использовать промывную воду фильтров и осадки отстойников.

В практике малых объектов находит применение электролитическое коагулирование. Оно проводится пропусканием воды между расположенными на расстоянии 3 мм алюминиевыми пластинами, полярность которых изменяется

поочередным подключением смежных пластин к положительному и отрицательному полюсам источника тока большой силы и низкого напряжения. На аноде выделяется гидроксид алюминия; частично он образуется и при химическом растворении катода. Преимуществами метода электролитической коагуляционной обработки воды являются быстрое образование хлопьев, независимость процесса от pH, лучшее осаждение хлопьев, бóльшая их прочность. Недостатком его является значительный расход электроэнергии (30—500 Вт на 1 $м^3$ воды).

Разработан метод очистки воды коагулированием примесей под током. Воду с добавленными к ней небольшими дозами сульфата алюминия пропускают между алюминиевыми электродами, подключенными к источнику постоянного или переменного тока. Этот метод сохраняет все преимущества метода электролитического коагулирования, а расход электроэнергии не превышает 10 Вт на 1 $м^3$ воды.

7.2.5. Оптимальные дозы коагулянтов

Дозы реагентов рассчитывают на основании данных технологических исследований, осуществляемых путем пробной очистки исходной воды в разные периоды года, а также на основании опыта эксплуатации сооружений, работающих на воде аналогичного качества.

Для ориентировочных расчетов при проектировании доза коагулянта — безводного сульфата алюминия, хлорида железа (III) или сульфата железа (II), мг/л, может быть определена для цветных вод по формуле

$$Д = 4\sqrt{Ц},$$

где $Ц$ — цветность воды, град.

Для обработки мутных вод доза коагулянта определяется на основании эмпирических данных, приведенных на рис. 7.5. Для вод, содержащих грубодисперсную взвесь, применяются меньшие дозы. При наличии и окрашенных и взвешенных веществ принимается бóльшая из доз, вычисленная по мутности или цветности.

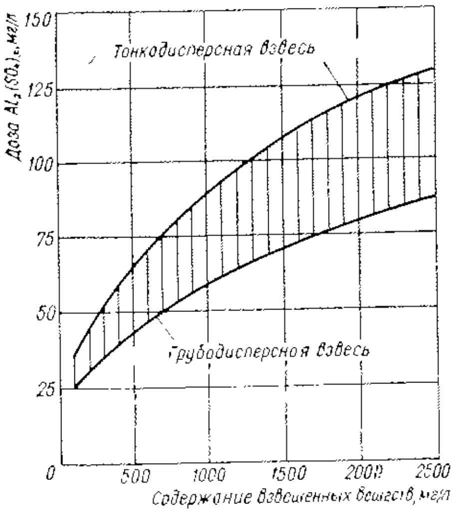


Рис. 7.5. Зависимость дозы коагулянта от мутности воды.

Применение ЭВМ для статистической обработки данных по эксплуатации технологических сооружений станций обработки воды позволило установить функциональную зависимость фактической дозы коагулянта от ряда других физико-химических показателей воды.

Для высокоцветной днепровской воды предложено линейное уравнение множественной регрессии:

$$Д_к = 0{,}9Ц + 13{,}6Щ - 0{,}4T - 0{,}9Cl + 4,$$

где $Д_к$ — доза очищенного сульфата алюминия, мг/л товарного продукта; $Щ$ — щелочность воды, мг · экв/л; T — температура воды, °С.

Аналогичные зависимости выведены для воды с повышенной мутностью р. Москвы:

для весеннего паводка $Д'_к = 20{,}62 + 0{,}004М - 0{,}59Щ - 0{,}0007Т - 1{,}76\,pH$;

для летнего паводка $Д'_к = 26{,}01 + 0{,}016М - 0{,}61Щ - 2{,}47\,pH$;

для летней межени $Д'_к = 4{,}88 + 0{,}088М - 0{,}07Т - 0{,}308\,pH$;

для осеннего паводка $Д'_к = 7{,}62 + 0{,}04М - 1{,}09Щ$,

где $Д'_к$ — доза очищенного сульфата алюминия, мг/л Al_2O_3; $М$ — мутность воды, мг/л.

Эти формулы не отражают механизма явлений, протекающих при обработке воды коагулянтами, а лишь дают возможность проводить расчеты оптимальных доз, планировать расход реагентов и др. Однако из приведенных зависимостей видно существенное влияние на процессы обесцвечивания и осветления воды коагулянтами щелочности и pH среды: с возрастанием щелочности доза реагента для высокоцветных вод увеличивается, а для мутных вод уменьшается.

Другие функциональные зависимости устанавливают величину оптимальной дозы коагулянта только в зависимости от качественных параметров обрабатываемой воды. На основе результатов спектрофотометрических и технологических определений с использованием нелинейного регрессионного анализа для высокоцветной днепровской воды предложены следующие формулы:

$$Д = 0{,}0639e^{0{,}1238Щ}Ц^{0{,}4861}\eta^{0{,}3087};$$

$$Д = 0{,}6317 - 1{,}6762e^{-0{,}1Щ} + 0{,}1202\sqrt{Ц} + 0{,}4633\sqrt[3]{\eta},$$

где $Д$ — оптимальная доза безводного сульфата алюминия, мг · экв/л; η — отношение оптической плотности воды при 440 и 540 нм, характеризующее состав окрашенных органических примесей. При больших значениях η в составе окрашенных гумусовых веществ преобладают фульваты и, следовательно, доза коагулянта возрастает; для фиксированных остальных переменных $Д \approx 0{,}5\sqrt[3]{\eta}$. В случае фиксированных $Щ$ и η $Д \approx 0{,}12\sqrt{Ц}$; учитывая значение эквивалента для сульфата алюминия, получаем $Д \approx 6{,}8\sqrt{Ц}$, что хорошо согласуется с приведенным выше соотношением, рекомендуемым в литературе для приближенных расчетов.

Для расчетов в практике осветления воды предложена теоретическая зависимость, позволяющая определить оптимальную дозу коагулянта:

$$Д'_{опт} = g'_1 + g'_2 = K_1М\,(С + kМ)^{-2/n} + K_2\,(С + kМ)^{-2},$$

где K_1 и K_2 — коэффициенты; k — коэффициент, характеризующий среднестатистическое соотношение размеров частиц загрязнений воды $М$ и продуктов гидролиза коагулянта С. Оптимальная доза коагулянта, рассчитанная по формуле, является суммой двух слагаемых, одно из которых (g'_1) возрастает, а другое (g'_2) уменьшается с ростом $М$; поэтому кривая $Д'_{опт} = f(М)$ имеет V-образный вид с минимумом, соответствующим некоторой критической концентрации взвеси $М_{кр}$. Опытом эксплуатации технологических сооружений установлено, что существенное улучшение коагуляции наблюдается при $М = 10$—50 мг/л; при $М < М_{кр}$ уравнение для расчета оптимальной дозы упрощается: $Д'_{опт} = КМ^{m}$.

Для расчета дозы коагулянта для обесцвечивания воды предложена формула

$$Д''_{опт} = g''_1 + g''_2 = K_1Ц\,(С + kЦ)^{-2/n} + K_2\,(С + kЦ)^{-2},$$

которая при $Ц < Ц_{кр}$ приобретает вид $Д''_{опт} \approx kЦ^{1-2/n} \simeq k\,[(1-\theta)\,Ц]^{m}$, где $\theta = Ц_р/Ц$ — доля цветности, обусловленная истинно растворенными веществами.

7.2.6. Выделение из воды коагулятов

7.2.6.1. Осветление воды в отстойниках и осветлителях

Выделение из воды взвешенных веществ, а также основной массы отработанного сорбента — хлопьев гидроксида алюминия или железа — вместе с загрязнениями — производится на станциях ее реагентного осветления и обесцвечивания в отстойниках или осветлителях.

Скорость осаждения мелких (10^{-1}—10^{-4} мм) плотных частиц шарообразной формы, не изменяющих своего объема в процессе оседания при $Re < 2$, вычисляется по формуле, выведенной на основе закона Стокса:

$$u_о = \frac{d^2}{18\mu} g(\rho_т - \rho_в),$$

где $u_о$ — скорость осаждения частиц взвеси, см/с; d — диаметр частиц, см; g — ускорение свободного падения, см/с; μ — коэффициент динамической вязкости воды, 10^{-1} Па · с; $\rho_т$ и $\rho_в$ — плотность частиц взвеси и воды, г/см^3; $Re = \frac{u_о d\rho_в}{\mu}$.

Если осаждающаяся частица представляет собой комплекс веществ разной плотности, как это имеет место в практике водоочистки, то формула Стокса примет вид

$$u_о = \frac{d^2}{18\mu} g\left(\frac{\rho_{т_1}W_1 + \rho_{т_2}W_2 + \cdots + \rho_{т_n}W_n}{W_1 + W_2 + \cdots + W_n} - \rho_в\right),$$

где $\rho_{т_1}, \rho_{т_2}, \ldots, \rho_{т_n}$ — плотности составляющих частиц, г/см^3; $W_1, W_2, \ldots, W_n$ — их относительные объемы, см^3.

При $2 < Re < 500$ на скорость осаждения взвеси помимо вязкости жидкости влияют и инерционные силы. Для этих значений

$$u_о = \frac{4}{3} gd \frac{\rho_т - \rho_в}{C_{сф}},$$

где $C_{сф}$ — коэффициент сопротивления сферических частиц. Скорость осаждения частиц неправильной формы меньше скорости осаждения шарообразных частиц. Это учитывается коэффициентом λ, равным 1—3:

$$u_о = \frac{4}{3} gd \frac{\rho_т - \rho_в}{C_{сф}\lambda}.$$

Для случаев, когда частицы имеют нешарообразную форму, вводится понятие эквивалентного диаметра, который характеризуется величиной, имеющей размерность мм/с. Эта величина, называемая гидравлической крупностью частиц, определяется опытным путем и используется при расчете отстойников. Большое значение для скорости осаждения имеет плотность взвешенных частиц. Ее значения для некоторых веществ, образующихся в процессе химической очистки воды, косвенно характеризующие способность их к осаждению и уплотнению, следующие:

Гидроксид алюминия	1,016*
с веществами цветности	1,035
с активированной кремнекислотой	1,060
с глиной	1,180
Гидроксид железа	1,020
Гидроксид магния	1,075
Карбонат кальция	2,52

* Плотность взвешенных веществ, выделяющихся при очистке воды, отличается от табличных величин для соответствующих химических соединений в связи с повышенной гидратацией частиц в момент их образования.

Исходные данные для проектирования отстойников — кривые осаждаемости взвеси — получают опытным путем на реальных природных и сточных водах. Они изображают зависимость между продолжительностью отстаивания и количеством выпавших веществ в цилиндре с конической донной частью (см. рис. 6.32).

Приведенные формулы неприменимы для вычисления скорости осаждения агрегирующихся частиц, так как их диаметр растет по мере осаждения. Для агломерирующихся в процессе осаждения взвесей время осаждения τ не пропорционально высоте цилиндров. Отношение разных глубин осаждения h агрегирующихся взвесей выражается соотношением

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \left(\frac{h_1}{h_2}\right)^n .$$

Для скоагулированных хлопьев при очистке природных вод n равно 0,5, для взвесей сточных вод газоочисток — 0,45, для взвесей шахтных вод — 0,35; для взвесей городских сточных вод — 0,25.

В практике обработки воды широкое распространение получил метод осветления воды от коагулированных загрязнений, осуществляемый в специальных сооружениях — осветлителях. В них обрабатываемая вода проходит снизу вверх через слой выделяющегося из воды осадка, поддерживая его во взвешенном состоянии.

Работа осветлителей со взвешенным слоем осадка основана на явлении контактной коагуляции. Последняя, в отличие от коагуляции, происходящей в свободном объеме, протекает на поверхности сорбента. При этом коллоидные и взвешенные примеси воды сближаются с частицами сорбента и под действием молекулярных сил прилипают к их поверхности или ранее осевшим на них частицам примесей. Контактная коагуляция в процессах водообработки характеризуется двумя особенностями. Первая из них заключается в относительно быстром извлечении из воды мелких частиц крупными, так как интенсивность прилипания мелких частиц к крупным значительно больше, чем интенсивность слипания мелких частиц. Вторая особенность заключается в том, что расход реагента, необходимый для нарушения агрегативной устойчивости загрязняющих воду примесей, может быть меньше, чем расход при коагуляции в свободном объекте.

В практике водоочистки контактная коагуляция осуществляется либо в слое взвешенного осадка, либо в зернистой загрузке. При осветлении и обесцвечивании воды, обработанной коагулянтами, взвешенный слой формируется из гидроксида алюминия или железа и представляет собой фильтр, обеспечивающий ускорение процесса осветления воды от взвешенных веществ. При прохождении окрашенных природных вод через массу осадка гидроксида с не полностью использованной адсорбционной емкостью улучшается обесцвечивание воды. Применение осветлителей позволяет значительно сократить объем очистных сооружений, улучшить работу фильтров и снизить расход реагентов.

Основными факторами, определяющими интенсивность формирования взвешенного слоя и содержание в нем взвеси, являются: качество исходной воды (наличие взвешенных веществ, ее химический состав, температура), гидравлические условия (скорость восходящего потока воды, распределение ее между зоной осветления и зоной отделения осадка), а также химический состав и структура осадка в самом взвешенном слое (размер хлопьев, их прочность и плотность). Исходя из предположения, что взвешенный в восходящем потоке осветляемой воды слой частиц находится в состоянии стесненного осаждения, Д. М. Минц разработал теоретические предпосылки моделирования процесса удаления гетерофазных примесей в осветлителях.

В случае контактной коагуляции в зернистой загрузке, при введении в воду гидролизующихся солей алюминия или железа, за короткий промежуток времени перед началом фильтрования успевают образоваться лишь микро-

агрегаты частиц гидроксидов с сорбированными примесями. Последующее их укрупнение происходит в фильтрующем слое в результате прилипания коагулирующих частиц к зернам загрузки. Коагуляция в этом случае протекает полнее и во много раз быстрее, чем коагуляция в свободном объеме. Дозы коагулянта обычно меньше, так как для контактной коагуляции необходимо лишь снизить агрегативную устойчивость взвешенных веществ, обеспечивая их прилипание к поверхности. Эти дозы, как правило, в обычных условиях обработки воды не приводят к образованию крупных, хорошо осаждающихся хлопьев.

Для увеличения грязеемкости зернистых загрузок при контактной коагуляции вода с реагентами подается вначале на фильтрующие слои с крупным гранулометрическим составом и лишь после освобождения от основной массы выделяющихся взвешенных веществ профильтровывается через слои с мелкими зернами. В контактных осветлителях с фракционированным слоем кварцевого песка фильтрование осветляемой воды осуществляется снизу вверх, в контактных фильтрах с двух- или многослойной, а также крупнозернистой загрузкой поток воды, как и в обычных скорых фильтрах, направлен сверху вниз.

7.2.6.2. Осветление воды фильтрованием через зернистые загрузки

Вода, содержащая взвешенные вещества, при фильтровании через зернистые загрузки осветляется в результате: отложения взвесей в виде тонкого слоя на поверхности фильтрующего слоя (пленочное фильтрование); отложения взвесей в порах фильтрующего слоя; частичного отложения взвеси в пленке и фильтрующем слое.

При пленочном фильтровании в устьях поровых каналов фильтрующего слоя из частиц задержанных из воды взвешенных веществ образуются сводики, на которых создается тонкопористый слой, способный задерживать даже высокодисперсную взвесь. Такая пленка для принятых в практике скоростей фильтрования возникает на медленных и скорых фильтрах при осветлении вод, содержащих особо прочную взвесь (коагуляты глинистых частиц, упрочненные полиакриламидом или активной кремнекислотой). В случае несжимаемой взвеси скорость прироста потери напора пропорциональна концентрации взвешенных веществ и второй степени скорости фильтрования:

$$\frac{dH}{dT} = \beta\mu M_т v^2,$$

где $\beta = k_р \dfrac{(1-p)}{\Phi^2 d^2 p^3 \gamma}$.

Продолжительность фильтроцикла определяется по формуле

$$T_ф = \frac{H_{кон} - H_0}{\beta\mu M_т v^2}.$$

В приведенных формулах μ — динамический коэффициент вязкости фильтруемой воды; d — эквивалентный диаметр частиц взвеси; Φ — коэффициент, учитывающий форму частиц; p — пористость образующегося из них фильтрующего слоя; H_0 и $H_{кон}$ — начальная и конечная потеря напора в фильтре; γ — плотность жидкости; $M_т$ — концентрация взвешенных частиц; $k_р$ — коэффициент пропорциональности; β — удельное сопротивление осадка. Для сжимаемой взвеси удельное сопротивление осадка β возрастает с увеличением толщины пленки и потери напора в ней:

$$\beta = \beta_0 H^n,$$

где n — показатель сжимаемости осадка.

При этом

$$T_ф = \frac{H_{кон}^{1-n} - H_0^{1-n}}{(1-n)\beta_0\mu v^2 M_т}.$$

Теория работы фильтрующего слоя с отложением осадка в порах зернистой загрузки разработана Д. М. Минцем с сотрудниками. Физико-химическая сущность процесса рассматривается как результат двух противоположных явлений: прилипания взвешенных и коллоидных частиц к поверхности зернистого материала (адгезия) или прилипших частиц (аутогезия) и отрыва ранее прилипших частиц и переноса их под влиянием гидродинамических сил потока (суффозии). Оторвавшиеся частицы переносятся в последующие слои зернистой загрузки и там задерживаются. Силы адгезии в водной среде определяются в основном межмолекулярным взаимодействием соприкасающихся поверхностей тел; кроме того, проявляются также силы отталкивания, обусловленные расклинивающим давлением тонкого слоя жидкости, находящегося между поверхностями контактирующих тел. Установлена математическая зависимость

$$C/C_0 = f(X, T),$$

где C — концентрация взвеси в воде в данный момент t; C_0 — концентрация ее в исходной воде; X и T — критерии подобия процесса. $X = bx$; $T = dt$, где x — толщина слоя зернистого материала; b и a — параметры процесса, характеризущие соответственно свойства взвеси в фильтрующей загрузке и прочность взвеси. Анализом размерностей и путем обработки большого количества экспериментального материала показано, что

$$b = \beta \frac{1}{v^{0,7}d^{1,7}}; \quad a = \alpha \frac{v}{d},$$

где v — скорость фильтрования; d — диаметр зерен загрузки; β и α — коэффициенты, учитывающие суммарное влияние физических и физико-химических свойств воды и взвеси. Продолжительность фильтроцикла до момента достижения предельной потери напора $H_{пр}$ определяется из формулы

$$T_н = \frac{H_{пр} - H_0}{H_0 F(A)} \cdot \frac{b}{a} X,$$

где $F(A) = \frac{h}{t} \cdot \frac{b}{ai}$.

Продолжительность защитного действия зернистой загрузки определяется формулой

$$T_з = \frac{1}{K} \cdot \frac{b}{a}\left(x - \frac{X_0}{b}\right).$$

В приведенных зависимостях: X_0 и K — константы, зависящие только от величины C/C_0 (берутся из составленных Д. М. Минцем диаграмм); $b, \frac{a}{b}, \frac{h}{t}$ — параметры, характеризующие соответственно интенсивность прилипания взвешенных частиц, скорость проникновения хлопьев в глубь загрузки, темп прироста потери напора на фильтре ($h = H_{пр} - H_0$); i — величина гидравлического уклона в чистой загрузке.

Определив методом математического моделирования процесса фильтрования (см. п. 6.3.7) величины b и a, подбирают такие параметры фильтрования (v, d, x), при которых бы процесс протекал в условиях оптимального режима $T_з \geqslant T_н$.

По данным Стенли, для фильтра, работающего до потери напора 2,5 м и осветляющего речную воду при температуре 25° С, глубина проникновения

загрязнений в слой зернистой загрузки H, см, может быть найдена по формуле

$$H = 3{,}5d^{2{,}46}v^{1{,}56},$$

где d — средний диаметр зерен фильтрующего слоя, мм; v — скорость фильтрования, м/ч.

7.3. ПРИМЕНЕНИЕ ФЛОКУЛЯНТОВ

7.3.1. Общие сведения о флокулянтах и механизме их действия

Определение флокулянтов различное:

по данным английской и американской литературы, флокулянты — все вещества, ускоряющие процесс хлопьеобразования: высокомолекулярные вещества, глины, известь и др.;

по Ла Меру, к флокулянтам относятся вещества, обусловливающие агрегацию частиц в результате химического взаимодействия, в отличие от коагулянтов, воздействующих на электрокинетический потенциал частиц;

Ю. И. Вейцер к флокулянтам относит высокомолекулярные вещества, образующие с находящимися в воде грубодисперсными и коллоидными частицами трехмерные структуры — агрегаты, хлопья, комплексы. В последнем случае флокуляция рассматривается как образование хлопьев при взаимодействии компонентов двух разнородных систем (независимо от того, за счет каких сил это происходит): макромолекул растворимых полимеров — термодинамически обратимых молекулярно-гомогенных систем и частиц коллоидных растворов и суспензий (с четкой поверхностью раздела фаз) — агрегативно неустойчивых микрогетерогенных и гетерогенных систем.

Высокомолекулярные флокулянты обычно подразделяют на три группы: неорганические вещества; вещества, полученные из растительного сырья; синтетические органические полимеры.

Молекулярная масса флокулянтов находится в пределах от десятков тысяч до нескольких миллионов; длина цепочки из повторяющихся звеньев составляет сотни тысяч ангстрем.

Макромолекулы флокулянтов могут находиться в неионизированном состоянии (неионные флокулянты) или диссоциировать на ионы (флокулянты-полиэлектролиты). В полиэлектролитах макромолекулы содержат группы, обладающие кислотными или основными свойствами: —COOH, —SO_2OH, —$PO(OH)_2$, —NH_2, =NOH и др. В соответствии с этим различают анионные и катионные флокулянты, с отрицательно и положительно заряженными макроионами соответственно. Существуют полимеры, содержащие одновременно кислотные и основные группы (амфотерные флокулянты); знак заряда макроиона у них зависит от pH среды.

В растворах высокомолекулярных полиэлектролитов вокруг заряженных макроионов (вне и внутри их) концентрируются низкомолекулярные ионы с зарядом противоположного знака, образуя облако, подобно слою компенсирующих ионов около коллоидных частиц.

Размер макроионов в растворах высокомолекулярных полиэлектролитов увеличивается с возрастанием степени их диссоциации в результате отталкивания заряженных звеньев полимера. Добавление в такой раствор сильных электролитов снижает диссоциацию и способствует образованию более компактных макроионов; уменьшение pH раствора обусловливает сжатие макромолекул анионных и возрастание размеров макромолекул катионных флокулянтов и наоборот.

В концентрированных растворах высокомолекулярных веществ (ВМВ) возникают вторичные надмолекулярные структуры — фибриллы (пачки молекулярных цепочек) и глобулы (свертки нескольких макромолекул). Это

приводит к возникновению пространственных сеток и застудневанию раствора — образованию геля.

Для растворов ВМВ характерна аномалия вязкости при различных скоростях течения. При постоянной скорости течения растворов ВМВ различают:

относительную вязкость $\eta_{отн} = \eta/\eta_р$;

приведенную вязкость $\eta_{пр} = (\eta - \eta_р)/(\eta_р \cdot C_п)$;

характеристическую вязкость $[\eta] = \lim (\eta_{пр})_{C_п \to 0}$,

где η — вязкость раствора, мПа · с; $\eta_р$ — вязкость воды, мПа · с; $C_п$ — концентрация полимера, г/100 мл.

Характеристическая вязкость определяется графически по значениям $\eta_{пр}$ для нескольких концентраций ВМВ. Вязкость при нулевом значении $C_п$ связана с его молекулярной массой (ММ) уравнением $[\eta] = K\,(ММ)^a$, где K и a — экспериментальные константы.

Механизм флокулирующего действия ВМВ объясняется адсорбцией макромолекул или их ассоциатов на нескольких твердых частицах гетерогенной системы с образованием полимерных мостиков, связывающих эти частицы между собой. При этом на каждой частице адсорбируется не вся макромолекула, а часть ее сегментов, размер которых на несколько порядков меньше размера самой частицы. Адсорбция может быть обусловлена межмолекулярными силами — вандерваальсовы и водородные связи, а также химическими — ионные и ковалентные связи. Эти силы действуют на различных расстояниях, возникающие связи имеют неодинаковую энергию. В некоторых работах адсорбция отдельных звеньев рассматривается как процесс ионного (анионного или катионного) обмена.

Для процесса флокуляции характерна высокая скорость агрегации частиц при добавлении небольших доз ВМВ; он практически завершается во время смешения коллоидного раствора или суспензии с полимером.

При флокуляции вначале происходит первичная адсорбция, когда каждая молекула прикрепляется частью сегментов к одной частице. Затем в результате вторичной адсорбции свободные сегменты адсорбированных молекул закрепляются на других частицах, объединяя их полимерными мостиками.

Адсорбцию макромолекул обычно характеризуют уравнением

$$\frac{\Theta}{(1-\Theta)\,\nu} = \delta C \nu,$$

где Θ — доля поверхности (вернее, активных центров на этой поверхности), занятая адсорбтивом; δ — константа адсорбционно-десорбционного равновесия; C — равновесная концентрация; ν — число принимающих участие в адсорбции сегментов одной макромолекулы. При $\nu = 1$ это выражение переходит в уравнение Лэнгмюра (см. п. 7.12.1).

Скорость флокуляции (по Ла Меру) определяется уравнением

$$-\frac{dn}{dt} = K_ф n^2 \Theta (1-\Theta),$$

где n — частичная концентрация взвешенных частиц; $K_ф$ — коэффициент, учитывающий условия их сближения (сфера действия, скорость движения); $\Theta(1-\Theta)$ — фактор, характеризующий эффективность столкновений частиц (одна частица свободной поверхностью расположится возле макромолекул, адсорбированных на другой частице).

Для равномерного распределения флокулянта между частицами твердой фазы обрабатываемую систему перемешивают, что приводит к частичному разрыву образовавшихся агрегатов; скорость их разрушения (по Ла Меру) определяется уравнением

$$\frac{dn}{dt} = K_р \frac{R}{\Theta(1-\Theta)},$$

где R — радиус эквивалентной сферы хлопьев; K_p — коэффициент, учитывающий природу связи макромолекула — твердая поверхность.

Стабильный размер хлопьев, образующихся при флокуляции с перемешиванием, наблюдается при равенстве скоростей их образования и разрушения, при этом

$$R = Kn^2\Theta^2 (1 - \Theta)^2,$$

где K — коэффициент, объединяющий коэффициенты предыдущих уравнений.

Функциональная зависимость $\Theta (1 - \Theta)$ достигает максимума при $\Theta = 0{,}5$. При меньших значениях Θ скорость флокуляции и размер устойчивых хлопьев уменьшаются. При крайних значениях аргумента $\Theta = 0$ (отсутствие адсорбции макромолекул) и $\Theta = 1$ (вся поверхность частиц покрыта адсорбированными макромолекулами) флокуляция не происходит.

В рассмотренных теоретических предпосылках механизма учтено влияние на процесс флокуляции только соотношения площадей свободной поверхности частиц и поверхности, занятой макромолекулами. В ней не принимаются во внимание стерические осложнения подхода частиц с адсорбированными макромолекулами к свободной поверхности других частиц, конкуренция находящихся в растворе макромолекул с сегментами макромолекул, адсорбированными на частицах, величина и знак электрического заряда самих частиц и молекул ВМВ.

Оптимальные условия флокуляции наблюдаются при определенном соотношении между концентрациями полимера и твердых частиц, а также соответствующих конфигурациях ВМВ и длине их цепочек; знак и величина электрического заряда частиц и макроионов определяют вероятность их сближения на расстояние, достаточное для осуществления адсорбции и образования полимерных мостиков (рис. 7.6).

7.3.2. Высокомолекулярные флокулянты

Наименование	Состав, молекулярная масса (ММ), формула элементарного звена
Неорганические флокулянты	
Активная кремнекислота (АК)	Коллоидный раствор кремневой кислоты или ее труднорастворимых солей — высокомолекулярные неорганические полимеры. Коллоидные частицы полимерной кремнекислоты представляют собой плотные ядра, состоящие из SiO_2, или разветвленные цепочки и кольца тетраэдров SiO_2, соединенные силоксановыми связями $\equiv Si—O—Si \equiv$. На поверхности частиц сохраняются атомы кремния, связанные с группами ОН. В результате диссоциации этих неполимеризованных молекул кремневой кислоты частицы приобретают отрицательный заряд; вокруг частиц образуется диффузный слой положительно заряженных компенсирующих ионов
Флокулянты на основе природных веществ	
Крахмал и флокулянты на основе крахмала	Смесь двух углеводородов — линейного полимера амилозы и сильноразветвленного полимера амилопектина. Элементарные звенья

Наряду с флокуляцией органические ВМВ в ряде случаев способствуют стабилизации частиц в коллоидных растворах и суспензиях. Стабилизирующее (защитное) действие их может быть обусловлено стерическими факторами, гидрофилизацией поверхности частиц, образованием сетчатых структур. Обычно это наблюдается либо при очень малых, либо при очень больших дозах полимера. Несмотря на различный конечный эффект, механизм процессов флокуляции и стабилизации идентичен — происходит адсорбция макромолекул на поверхности твердых частиц.

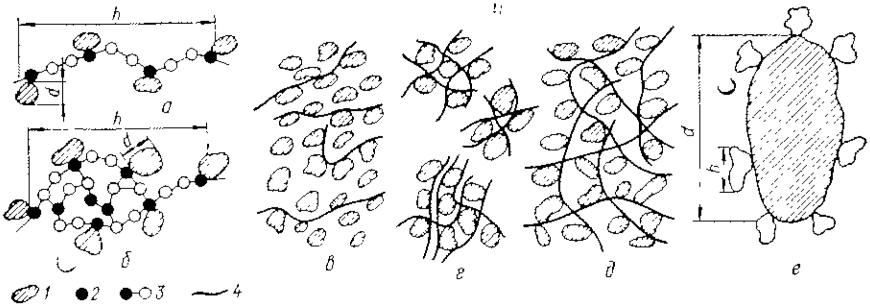


Рис. 7.6. Схема процесса флокуляции взвешенных частиц полиакриламидом (ПАА):

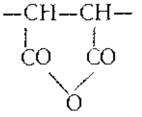
а, б — схемы адсорбции линейной и глобулярной молекул ПАА на хлопьях коагулята;
в — при недостатке ПАА;
г — при избытке ПАА;
д — при оптимальном соотношении ПАА и коагулята;
е — при условии, что размеры хлопьев коагулята превышают размеры макромолекул ПАА:
1 — частицы суспензии; *2* — адсорбирующийся сегмент; *3* — внутримолекулярная связь; *4* — молекулы органического флокулянта.

Методы приготовления	Флокулирующие свойства	Примечание
Получают на месте потребления обработкой растворов жидкого стекла серной кислотой, сульфатом аммония, сульфатом алюминия, оксихлоридом алюминия, гидросульфатом натрия, гидрокарбонатом натрия, кремнефторидом натрия, хлором, углекислым газом, сернистым газом (оксидом серы (IV)), а также пропусканием растворов силиката натрия через катионитные смолы. АК получают также электролизом раствора кремнефторида аммония	Полиэлектролит анионного типа	Широко применяется в СССР и за рубежом для подготовки питьевой воды
Выделяют из клубней картофеля, зерен риса, кукурузы и других растений в виде нера-	Растворимый крахмал рассматривается как неионный флокулянт	Применяются для обработки воды в США, ФРГ (Декстрин-100,

Наименование	Состав, молекулярная масса (ММ), формула элементарного звена
	у обоих полимеров — $C_5H_5O(OH)_2CH_2OH$. ММ амилозы не превышает нескольких сотен тысяч, ММ амилопектина достигает нескольких миллионов. Амилоза и амилопектин имеют слабый отрицательный заряд вследствие наличия в боковых цепях эфиров фосфорной кислоты —$CH_2OPO(OH)_2$ или адсорбции макромолекулами ионов жирных кислот
Декстрин	Крахмал с уменьшенным содержанием амилозы, имеющий макромолекулы меньших размеров
«Окисленный» крахмал	Крахмал, в котором одновременно с декстринизацией часть гидроксильных групп боковых цепей окислена в карбоксильные
Сульфированный крахмал	Крахмалы, в которых около 5% ОН-групп заменено на группы $OCH_2CH_2CONH_2$, OCH_2CH_2COONa
Аминированный крахмал	Крахмал, содержащий аминоэтильные группы $CH_2CH_2NH_2$
Альгинат натрия	Натриевая соль полиальгиновой кислоты; формула основного звена $C_5H_5O_2(OH)_2COOH$. ММ альгината натрия зависит от технологии получения и составляет 15—170 тыс. Определяется по формуле ММ = 58 [η] 900; величина характеристической вязкости [η] измеряется в 0,1 н. растворе NaCl
Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ)	$C_5H_5O_2(OH)_{2-n}(OCH_2COONa)_n\cdot$ $\cdot CH_2OCH_2COONa$. Молекулярная масса зависит от технологии получения и определяется степенью этерификации $\gamma = (n+1)\cdot 100/3$. Промышленные образцы КМЦ имеют ММ порядка 40—111 тыс. и степень этерификации 40—55%
Гуаровые смолы	Содержат галактомонозу $C_5H_5O_2(OH)_2CH_2OH$, имеющую разветвленную молекулярную цепочку и ММ порядка 220 тыс.
Флокулянты на основе алюминатов	Растворы в алюминате натрия или калия декстринов или гуаровых смол

Продолжение

Методы приготовления	Флокулирующие свойства	Примечание
створимых в холодной воде гранул. Растворимый крахмал получают, разрушая гранулы нагреванием до 60—80° С или обработкой 2—3%-ным раствором гидроксида натрия при обычной температуре		Пермутит-68, Виспрофлок-20, Виспрофлок-75, Флок-Эйд 1038 и 1063), Франции (Азим, Неогум), Нидерландах (Флокгель), ЧССР (Флокаль 202,5)
Декстринизация достигается обработкой крахмала кислотой; от режима обработки (концентрации, температуры, продолжительности воздействия) зависят свойства полученного декстрина	Неионный флокулянт, более активный, чем крахмал	То же
Получают обработкой крахмала гипохлоритной кислотой	Анионный полиэлектролит — флокулянт для глинистых частиц	» »
Сульфируют крахмал с последующей нейтрализацией карбонатом натрия или аммиаком	То же	» »
Получают аминированием крахмала	Катионный флокулянт	» »
Приготовляют из высушенных водорослей Laminaria или Ascophyllium обработкой карбонатом натрия	Типичный анионный полиэлектролит	Используют в Японии, Англии (Велгум), США (Келджин-W, Келкзоль), Франции и Италии
Получают из нерастворимой в воде целлюлозы. Предварительно мерсеризованную щелочью целлюлозу обрабатывают хлоруксусной кислотой	Сильный полиэлектролит анионного типа	Применяют в США (СМС-12Н)
Приготовляют экстракцией из семян бобового растения Gyamopsic psoraliades	Неионные флокулянты	В СССР применяются в пищевой промышленности; используются в США (Джагуар WP, MRL и суперзоли)
Содержание декстринов в растворе алюмината натрия доводят до 11—27%, гуаровых смол — до 3—13% (в зависимости от требуемой вязкости)	В растворе образуются отрицательно заряженные комплексы	Рекомендуются как добавки при обработке воды сульфатом алюминия

Наименование	Состав, молекулярная масса (ММ), формула элементарного звена
Синтетические флокулянты	
Полиэтиленимин	Содержит первичные, вторичные и третичные аминогруппы и состоит из звеньев двух типов: $—CH_2—CH_2—NH—$ и $—CH_2—CH_2—N—$. Боковые цепи имеются ($NH_2—CH_2—CH_2$, присоединённые к N) примерно у одной трети атомов азота, находящихся в главной цепи. ММ зависит от условий полимеризации и достигает 100 тыс.; вычисляют по формуле $ММ = (\eta_{отн} - 1)\,1{,}54 \cdot 10^4$, где $\eta_{отн}$ — относительная вязкость 0,1%-ного водного раствора. В водном растворе $pK = 9{,}02 - 9{,}1$
Полиоксы	Формула элементарного звена $—CH_2—CH_2—O—$. В качестве флокулянтов используют полимеры с $ММ > 1 \cdot 10^6$ — твердые вещества с упорядоченной структурой и т. пл. 66° С, полностью растворимые в воде. Характеристическая вязкость водных растворов при 35° С определяется по формуле $[\eta] = 6{,}4 \cdot 10^{-5}\ ММ^{0,82}$
Натриевые соли полиакриловой и полиметакриловой кислот	Формулы элементарных звеньев $—CH_2—CH_2—COONa$ и $—CH(CH_3)—CH—COONa$, в макромолекуле полимера могут содержаться также нитрильные и амидные группы. ММ полимеров зависит от способа приготовления и изменяется от сотен тысяч до нескольких миллионов
Аминоэфиры полиакриловой и полиметакриловой кислот полидиметиламиноэтилакрилат	Формула элементарного звена $—CH_2—CH(—)—COOC_2H_4—N(CH_3)_2$
флокулянты на основе этилового и изопропилового эфиров метакриловой кислоты (ВА-102, ВА-212)	Формулы элементарных звеньев $—CH_2—CH_2—COO—O—C_2H_5$ и $—CH(CH_т)_2—CH—COO—O—C_2H_5$. Порошкообразные вещества, хорошо растворимые в воде
Сополимеры малеинового ангидрида с винилацетатом, метилвиниловым и другими простыми виниловыми эфирами	Формулы элементарных звеньев этих полимеров $—CH_2—CH(—)—CO—CH_3$ и  Твердые вещества

Продолжение

Методы приготовления	Флокулирующие свойства	Примечание
Получают полимеризацией этиленимина в присутствии инициирующих агентов — эпихлоргидрина, дихлоргидринглицерина и др.	Наиболее эффентивный натионный флокулянт	За рубежом выпускают Сепаран С-120, Седипур-КА, Тайденс-14 и др.
Продукты полимеризации окиси этилена	Нейтральные полиэлентролиты	В США выпуснается Полнонс-ноагулянт
Приготавливают полимеризацией мономерных кислот с последующей частичной нейтрализацией или омылением полинитрилов $—CH_2—CH—CN$ (возникают нитрильные и амидные группы)	Анионные полиэлектролиты	В СССР применяютя и угольной промышленности: Комета (гель, содержащий 3—35% полимера на основе метанриловой кислоты) и Метанс (гранулы полимера); за рубежом: Седипур А, Аэрофлон-550 и др.
...	Катионный флокулянт	Применяется в Японии
...	Катионные флокулянты	Разрешены к применению в СССР для очистки питьевой воды
...	Анионные полиэлектролиты	Применяются в США для обезвоживания пульп (Лайтрон и PM/MA)

Наименование	Состав, молекулярная масса (ММ), формула элементарного звена
Четвертичные аммониевые соли на основе полистирола и поливинилтолуола (флокулянт ВА-2)	Наиболее эффективен поли-4-винил-N-бензилтриаммонийхлорид. Формула элементарного звена $—CH_2—CH—C_6H_4CH_2N(CH_3)_3Cl$, ММ $0{,}5 \cdot 10^5 — 1 \cdot 10^5$. Получают в виде порошка или 7—15%-ного раствора. Практически полностью диссоциирует на ионы в водном растворе; рK = 11,3
Соли четвертичных пиридиновых оснований с использованием полиметилвинилпиридина	Формула элементарного звена $—CH_2—CH—C_5H_3N^{+}RCl^{-}$, (у атома C цепи — связь; у кольца — CH_3) где R — алкильная группа
Полиакриламидные флокулянты полиакриламид	Белое аморфное вещество; смешивается с водой. Формула основного звена $—CH_2—CH(CONH_2)—$. Средняя ММ обычно находится в пределах $1 \cdot 10^6 — 6 \cdot 10^6$. Вычисляется из значений характеристической вязкости [η] по формуле $[\eta] = 3{,}73 \times 10^{-4}$ ММ$^{0{,}66}$. Среднестатистическое расстояние между концами цепочки полимера с ММ $5{,}2 \cdot 10^6$ в дистиллированной воде равно 346 нм
сополимеры акриламида и акрилатов	
технический полиакриламид (ПАА)	Желеобразная масса, образующая с водой гомогенные растворы. В СССР изготовляется два сорта ПАА — известковый и аммиачный; первый содержит 6—9% полимера и не более 0,5% кальция; второй — 4—6% полимера и не более 13% сульфата аммония. Известковый ПАА представляет собой сополимер акриламида и акрилата кальция; формулы основных звеньев $—CH_2—CH—CONH_2$ и $—CH_2—CH—COOCaOOC—CH—CH_2—$. В полимере содержится около 3,6% карбоксильных групп, которые придают ему свойства анионного полиэлектролита. ММ колеблется от $3{,}4 \cdot 10^6$ до $4{,}5 \cdot 10^6$; вычисляется по формуле $[\eta] = 2{,}2$ ММ$^{0{,}65}$, где [η] — характеристическая вязкость раствора полимера в 10%-ном NaCl при 20° С

Продолжение

Методы приготовления	Флокулирующие свойства	Примечание
...	Катионный флокулянт	Разрешен к применению в СССР для очистки питьевых вод
Действуют на полиметилвинилпиридин галоидными алкилами или оксиалкилами (хлористым амилом, этиленхлоргидрином и др.)	Катионные флокулянты	...
Приготовляют полимеризацией 4—9%-ных водных растворов акриламида в окислительно-восстановительной среде в присутствии специальных инициаторов — триэтаноламина, персульфата калия или аммония и гидросульфита натрия. Выделение полимера из водных растворов производят метанолом, этанолом или ацетоном	В нейтральной, слабокислой и слабощелочной средах проявляет себя как неионный полимер	В СССР разрешены к применению для очистки питьевой воды; ПДК 2 мг/л; за рубежом используются акриламидные флокулянты под различными фирменными названиями: в США — анионные и неионные флокулянты — Сепаран NP-10 pWg и АП-30; Суперфлок 16, 20 и 84; Пурифлок А-22 и N-17; Магнифлок 990, 985, 971 и 860; Могул CO-983; Полихэла М-245; Кей-Флок и Полифлок 4D; в Англии флокулянты L-22, L-24 с катионными и L-25, L-26 с анионными свойствами
Омыляют серной кислотой нитрил акриловой кислоты с образованием акриламида $CH_2=CHCONH_2$. Частично омыление протекает до образования акриловой кислоты $CH_2=CHCOOH$. В производстве известкового ПАА избыток серной кислоты нейтрализуют известью (оксидом кальция) и после отделения сульфата кальция смесь мономеров акриламида (6—9%-ный раствор) и акрилата кальция подвергают полимеризации в присутствии специальных инициаторов. В производстве аммиачного ПАА серную кислоту нейтрализуют аммиаком и полимеризацию 4—6%-ного раствора акриламида, без отделения сульфата аммония, проводят в избытке аммиака при pH 8—9	Анионный флокулянт	

Наименование	Состав, молекулярная масса (ММ), формула элементарного звена
гидролизованный полиакриламид (ГПАА)	Содержание карбоксильных групп в ГПАА в зависимости от режима омыления составляет 20—40%
полиакриламидный флокулянт $ПАМ_{форм}$	Состоит в основном из звеньев N-метилолакриламида. Представляет собой продукт обработки технического полиакриламида формальдегидом
сополимеры акриламида, акрилонитрила и акрилатов	Гидролизованные полиакриламиды — продукты неполного омыления, содержащие нитрильные, амидные и карбоксильные группы в разных соотношениях
флокулянт К-4	Выпускают в виде 10%-ной густой пасты
флокулянт К-6	Приготовляют в виде 16%-ной густой массы; в нем наряду с органическим полимером находятся растворимые и коллоидные силикаты
флокулянты КФ-4 и КФ-6	По химическому составу представляют собой N-диметиламинометилакриламид

7.3.3. Эффективность действия флокулянтов на различных этапах очистки

Дозировка полиакриламида (ПАА) и активной кремнекислоты (АК) зависит от места ввода, типа и режима работы сооружений, физико-химических свойств обрабатываемой воды. Для ориентировочных расчетов принимают следующие величины:

а) при подаче флокулянтов перед отстойниками и осветлителями со взвешенным осадком доза безводного ПАА при содержании взвешенных веществ от 501 до 10 000 мг/л равна 0,4—1,0 мг/л. При содержании взвешенных веществ от 101 до 500 мг/л и цветности воды 20—60 град она составляет 0,6—0,4 мг/л, при содержании взвешенных веществ от 11 до 100 мг/л и цветности воды 30—100 град —1,0—0,6 мг/л, при содержании взвешенных веществ до 10 мг/л и цветности воды 50 град — 1,5—1,0 мг/л. Доза АК (в пересчете на SiO_2) при подаче ее перед отстойниками и осветлителями со взвешенным осадком и температуре выше 5—7° С составляет 2—3 мг/л; при температуре ниже 5—7° С— 3—5 мг/л;

б) при вводе перед фильтрами при двухступенчатой очистке доза ПАА равна 0,05—0,1 мг/л, доза АК — 0,2—0,5 мг/л;

Продолжение

Методы приготовления	Флокулирующие свойства	Примечание
Приготовляют на месте потребления омылением технического полиакриламида щелочью при 50—80° С	Флокулянт с более выраженными анионными свойствами, чем у ПАА	Применяются в ФРГ (анионный флокулянт Седипур IZ-7) и ГДР (Стипекс AD)
Приготовление производится на месте использования флокулянта: 2%-ный раствор ПАА смешивают с формалином (соотношение 100 : 6,2), нагревают в течение 10 мин при 50° С и разбавляют водой до содержания 0,1%	В ряде случаев, особенно в щелочной среде, более эффективен, чем ПАА	...
Готовят действием щелочи на полиакрилонитрил в мягких условиях при соотношении реагентов 10:4 и температуре 90—95° С	...	...
Получают действием на полиакрилонитрил жидкого стекла при соотношении реагентов 1 : 5	...	...
Получают действием формальдегида и диметиламина на полиакриламид	Катионные флокулянты	...

в) при вводе перед контактными осветлителями или фильтрами при одноступенчатой очистке доза ПАА составляет 0,4—0,6 мг/л, доза АК — 1,0—3,0 мг/л.

7.4. ПРИМЕНЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ РЕАГЕНТОВ И КИСЛОТ

7.4.1. Подщелачивание и нейтрализация воды

По ГОСТ 2872—73 величина pH хозяйственно-питьевой воды должна находиться в пределах 6,5—8,5. При обработке природных вод гидролизующимися солями-коагулянтами происходит их подкисление. Изменение pH воды при этом не пропорционально дозе введенного коагулянта, так как гидрокарбонаты, присутствующие в природных водах, образуют буферную систему. На рис. 7.7 приведены типичные интегральные кривые, характеризующие изменение величины pH природной воды при добавлении в нее сульфата алюминия или хлорида железа (III) — наиболее широко применяемых в водообработке коагулянтов. При добавлении небольших количеств гидролизующихся солей pH среды монотонно снижается, затем происходит крутой спад величины pH с характерной точкой перегиба на интегральной кривой в точке эквивалентных соотношений «введенное количество коагулянта — щелочность воды»,

когда практически полностью исчерпывается буферная емкость природной воды. Поэтому положение точки эквивалентности на приведенных кривых зависит от исходной щелочности.

Обычно при обработке воды коагулянтами такого резкого снижения pH не наблюдается, так как по нормам остаточная щелочность воды должна быть не ниже 1 мг · экв/л. Если щелочного резерва природной воды недостаточно для успешного протекания гидролиза коагулянтов, ее подщелачивают различными реагентами. Поддержание значения pH > 6,5 существенно не только для снижения коррозионных свойств очищенной воды, но и для уменьшения остаточного содержания в ней алюминия и железа.

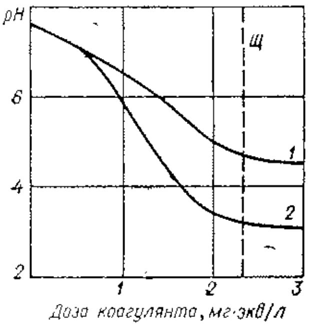


Рис. 7.7. Изменение pH природной воды при добавлении коагулянтов:
1 — $Al_2(SO_4)_3$; 2 — $FeCl_3$.

Для мутных вод с повышенной жесткостью оптимальными для проведения осветления и обесцвечивания воды коагулянтами являются области с высокими значениями pH, а для цветных мягких вод — с низкими. В связи с этим для вод с большим содержанием взвешенных веществ место ввода подщелачивающих реагентов не играет существенной роли.

При очистке сильно окрашенных природных вод едкий натр (гидроксид натрия) и соду (карбонат натрия) следует применять для подщелачивания воды, не содержащей хлопьев гидроксидов с сорбированными органическими веществами. Так как известь (оксид кальция) в очищенную воду не может быть введена, то ее следует добавлять в тех местах очистных сооружений, где находится вода, освобожденная от основной массы хлопьев и окрашивающих веществ. Мел в связи с меньшим стабилизирующим действием его на органические примеси можно вводить в воду после завершения процесса коагуляции и сорбции окрашенных веществ на образующихся гидроксидах, не ожидая их удаления из воды.

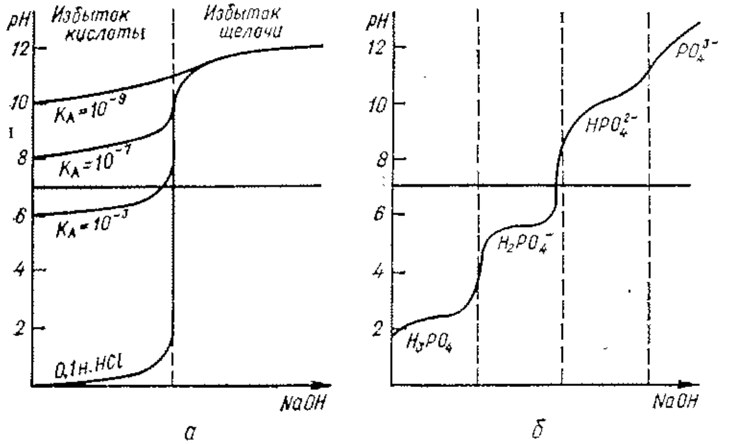


Рис. 7.8. Интегральные кривые изменения pH при нейтрализации сточных вод, содержащих одноосновные (а) и многоосновные (б) кислоты.

При расчете дозы извести, едкого натра или соды для подщелачивания воды при коагуляции следует исходить из необходимого повышения щелочности воды. Дозы, мг/л, подщелачивающих реагентов будут при этом равны:

$$Д_щ = (Д_к/Э - Щ_0 + 1)\,K,$$

где $Д_к$ — доза товарного продукта, используемого в качестве коагулянта, мг/л; $Э$ — эквивалентная масса товарного продукта, содержащего кристаллизационную воду; $Щ_0$ — щелочность природной воды, мг·экв/л; 1 — избыточная щелочность воды, необходимая для нормального протекания процесса коагуляции; K — коэффициент, равный 28 для извести, 40 для едкого натра, 53 для соды. Если полученная величина $Д_щ$ имеет знак минус, подщелачивать воду не нужно.

При нейтрализации промышленных сточных вод буферная система обычно не образуется; на рис. 7.8 приведены интегральные кривые, характеризующие изменение величины pH среды при нейтрализации едким натром одноосновных кислот, имеющих различные константы ионизации (см. п. 2.14.2), и многоосновных (поливалентных) кислот; для сильных кислот характерен резкий скачок значения pH в точке эквивалентности.

7.4.2. Стабилизационная обработка воды

7.4.2.1. Стабильность воды

Стабильность воды является одним из основных показателей ее качества. Стабильной называется вода, которая при длительном контакте с металлическими и бетонными поверхностями не изменяет своего состава. По ГОСТ 3313—46, стабильной считается вода, которая не выделяет и не растворяет карбонат кальция. Стандартом предусмотрен критерий для характеристики различных вод, так называемый показатель стабильности: $C_1 = Щ_{исх}/Щ_{нас}$; $C_2 = pH_{исх}/pH_{нас}$; или индекс насыщения воды карбонатом кальция $J = pH_0 - pH_s$, где $Щ_{исх} = Щ_0$ и $pH_{исх} = pH_0$ — щелочность и pH воды в естественном состоянии; $Щ_{нас}$ и $pH_{нас}$ — щелочность и pH воды после встряхивания ее с осажденным карбонатом кальция. Значение pH_s рассчитывается по данным анализа воды (см. п. 6.3.5.1).

При $C_1 = C_2 = 1$, а также при $J = 0$ вода стабильна. Если C_1 или $C_2 < 1$, а $J < 0$, вода агрессивна. В случаях, когда C_1 или $C_2 > 1$, а $J > 0$, вода склонна к отложению карбоната кальция.

7.4.2.2. Стабилизационная обработка воды для предотвращения отложений карбоната кальция

Стабилизационная обработка воды при положительном индексе насыщения сводится к ее подкислению серной или соляной кислотой.

При подкислении щелочность воды понижается и выделяется свободная углекислота, которая, находясь в равновесном состоянии с гидрокарбонатами, препятствует образованию карбоната кальция и, следовательно, зарастанию трубопроводов при подаче воды потребителю.

Расчет дозы кислоты в виде товарного продукта $Д_к$, мг/л, производится по формуле

$$Д_к = a Щ_0 e_к \frac{100}{C_к},$$

где $Щ_0$ — щелочность воды до стабилизационной обработки, мг · экв/л; $e_к$ — эквивалент кислоты (для серной — 49, соляной — 36,5); $C_к$ — содержание кислоты в товарном продукте, %; α — коэффициент, зависящий от pH воды и индекса ее насыщения (определяется по графику, приведенному на рис. 7.9).

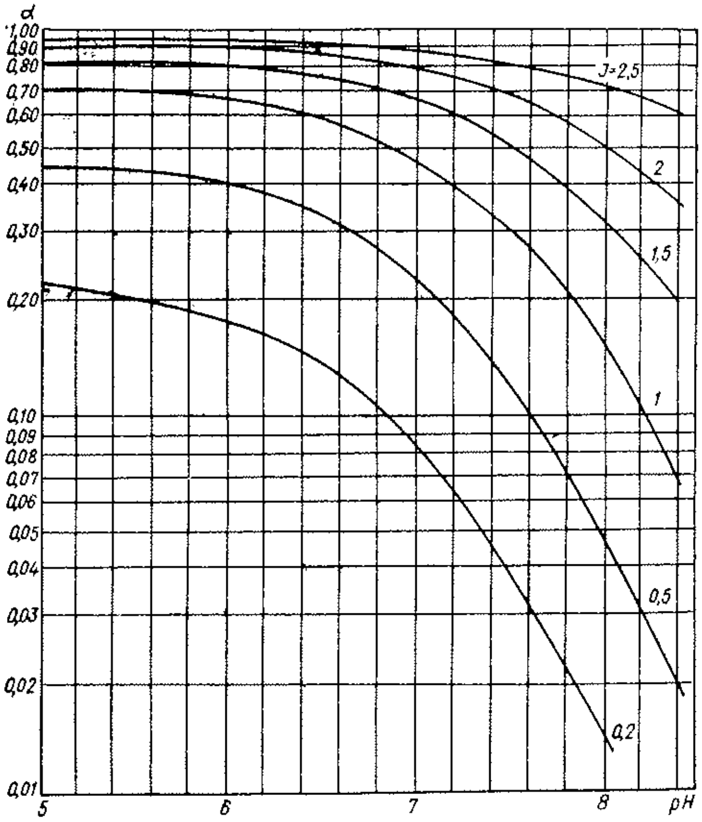


Рис. 7.9. График для определения вспомогательного коэффициента α при определении дозы кислоты.

7.4.2.3. Стабилизационная обработка воды для предотвращения коррозии трубопроводов

При использовании вод открытых водоемов для водоснабжения требуется применять повышенные дозы реагентов, что неизбежно усиливает ее коррозионные свойства. Увеличение агрессивного действия воды при очистке объясняется нарушением в ней углекислотного равновесия, так как при добавлении в воду 1 мг сульфата алюминия или хлорида железа (III) выделяется около 0,8 мг свободной углекислоты за счет разложения гидрокарбонатов. Вода становится нестабильной, т. е. способной растворять защитные пленки на внутренней поверхности трубопроводов в результате появления в ней агрессивной углекислоты (см. п. 4.3.2.2). При оголении поверхности трубопроводов усиливается

электрохимическая коррозия, которой благоприятствует растворенный в воде кислород. Вода обогащается продуктами коррозии, обусловливающими ухудшение ее качественных показателей.

При расчете дозы извести (оксида кальция) для стабилизационной обработки воды возможны два случая, определяемые по значениям pH_0 (для исход-

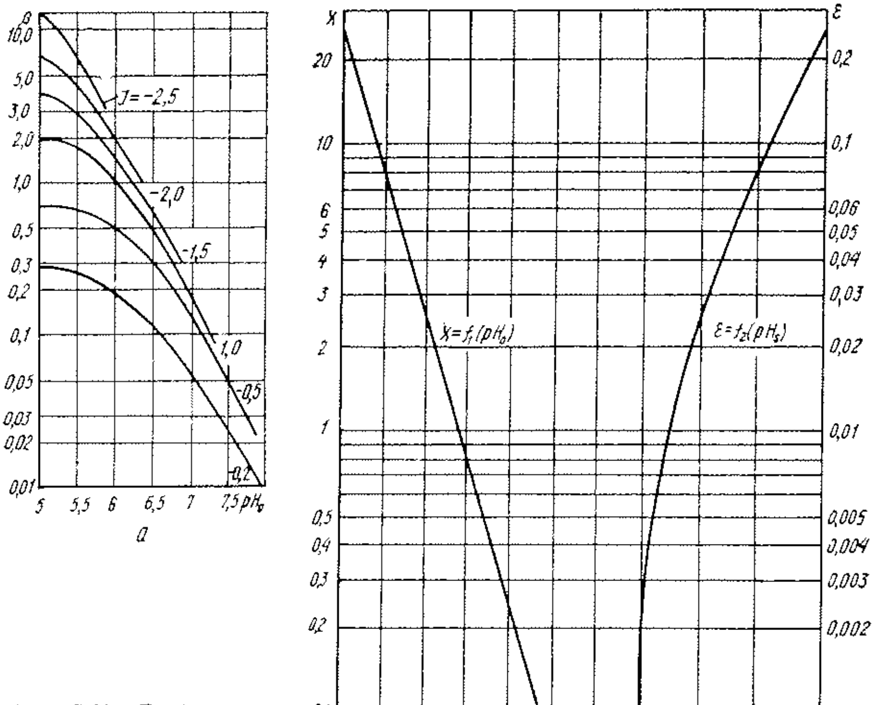


Рис. 7.10. Графики для определения коэффициентов β (*а*), χ и ε (*б*).

ной воды) и pH_s (для воды с индексом насыщения $J = 0$): $pH_0 < pH_s < 8{,}4$ и $pH_0 < 8{,}4 < pH_s$. Формулы для определения дозы извести в этих случаях следующие:

$$Д'_и = 28\beta Щ; \quad Д''_и = 28\,[(\chi + \varepsilon + \chi\varepsilon)\,Щ],$$

где β — коэффициент, определяемый по графику на рис. 7.10, *а*; χ и ε — коэффициенты, определяемые по графику на рис. 7.10, *б*.

Вычисленную величину сравнивают со значением, полученным из выражения для дозы извести, рассчитанной на суммарное содержание в воде углекислоты и гидрокарбонатов:

$$Д^0_и = 0{,}7 \cdot 28\,[(CO_2)/22 + Щ],$$

где (CO_2) — содержание углекислоты в воде, мг/л. Если $Д_и > Д^0_и$, то в обрабатываемой воде недостаточно карбонатных соединений; поэтому одновременно с известью ($Д^0_и$) в воду необходимо вводить соду (карбонат натрия), дозу которой определяют по формуле

$$Д_с = 53\,(Д_и - Д^0_и)/28.$$

Для периодического наращивания защитной пленки карбоната кальция на внутренней поверхности трубопроводов необходимо повышать индекс стабильности обрабатываемой воды до значения $J = +0,7$. Дозы извести в этом случае определяют по следующим формулам:

при $pH_s < 7,7$ $Д'_и = 28m_1 (CO_2)$;

при $pH_s > 7,7$ $Д''_и = 28m_2 (CO_2) + 28m_3 [Щ + m_2 (CO_2)]$,

где m_1 —коэффициент, зависящий от значения индекса насыщения и отношения $(CO_2)/Щ$ (находится по графику на рис. 7.11, *а*); m_2 — коэффициент, зависящий от значения pH_0 и отношения $(CO_2)/Щ$ (находится по графику на рис. 7.11, *б*); m_3 — коэффициент, зависящий от значения pH_s (находится по графику на рис. 7.11, *в*).

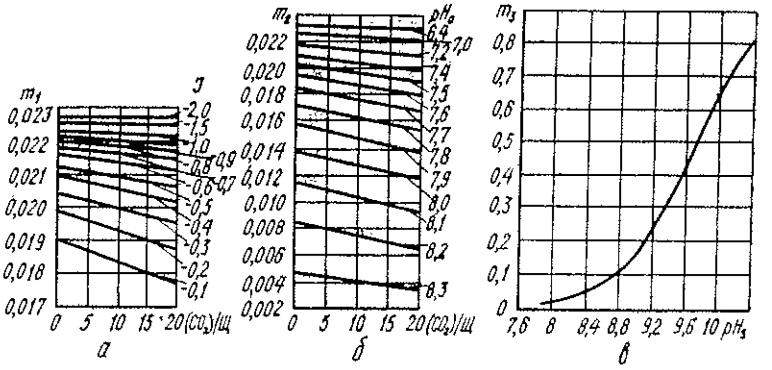


Рис. 7.11. Графики для определения коэффициентов m_1 (*а*), m_2 (*б*) и m_3 (*в*).

В приведенных формулах дозы извести определяются в миллиграммах CaO на литр. Для пересчета их на массу технического продукта используется зависимость

$$Д = Д_и \cdot 100/C,$$

где C — содержание CaO в техническом продукте, %.

Стабилизация воды, содержащей агрессивную углекислоту (индекс насыщения $J < 0$), может осуществляться фильтрованием ее в открытых безнапорных фильтрах через мраморную крошку ($CaCO_3$), полуобожженный доломит — магно-массу ($CaCO_3 \cdot MgO$) или обожженный магнезит (MgO). Преимуществом данного метода стабилизационной обработки воды является автоматическая работа фильтров, так как при контакте этих активных масс с агрессивной водой в ней самопроизвольно устанавливается углекислотное равновесие. Для малых водопроводных станций такой способ может быть перспективным, так как не требует контроля процесса и сложного оборудования известкового хозяйства. Недостатком метода является замедление скорости реакции при низких температурах воды, а также невозможность получить воду с положительным индексом насыщения ($J = +0,7$) для создания защитной карбонатной пленки на поверхности трубопроводов.

Для загрузки фильтров применяют крошку перечисленных выше материалов с размером частиц 0,5—3 мм при слое высотой до 2 м. Скорость фильтрования воды через мраморную крошку до 10 м/ч, через магно-массу — 10—20 м/ч; она зависит от температуры и щелочности воды, а также от концентрации в ней агрессивной углекислоты. Фильтрующий слой промывается восходящим потоком воды с интенсивностью 15 л/(м^2 · с) в течение 10—15 мин;

прн водовоздушной промывке интенсивность подачи воздуха составляет 20—25 л/(м² · с) в течение 5 мин с последующей промывкой водой с интенсивностью 3—4 л/(м² · с) на протяжении 2—3 мин. В поступающей на фильтры воде содержание железа не должно превышать 0,5 мг/л, так как при большей его концентрации наблюдается цементирование зерен фильтрующей загрузки. Периодически фильтры догружают зернистым активным материалом, пополняя его расход на стабилизационную обработку воды; для связывания 1 мг агрессивной углекислоты расходуется 2,3 мг мрамора или 1,1 мг магно-массы. Иногда в фильтрующем слое используют мраморную крошку в смеси с песком. Такие фильтры комбинированного действия могут быть использованы для одновременного осветления воды и стабилизации ее состава.

7.5. ОБРАБОТКА ВОДЫ ОКИСЛИТЕЛЯМИ

7.5.1. Хлорирование воды

7.5.1.1. Обеззараживание воды

Хлорирование является наиболее распространенным, а иногда и единственным процессом, используемым в нашей стране для очистки воды. Воду с целью обеззараживания хлорируют не только на водопроводах, потребляющих воду открытых источников, но и почти на всех артезианских водопроводах. При хлорировании воду обрабатывают газообразным хлором или препаратами, содержащими активный хлор*,— гипохлоритом кальция или натрия, хлорной известью, оксидом хлора (IV), хлораминами.

Введенный в воду газообразный хлор гидролизуется, образуя гипохлоритную и соляную кислоты:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO$$
$$HClO \rightleftarrows H^+ + ClO^-$$

При температуре 25° С константа гидролиза хлора и константа диссоциации гипохлоритной кислоты соответственно равны:

$$K_г = \frac{[HOCl][H^+][Cl^-]}{[Cl_2]} = 4{,}05 \cdot 10^{-4};$$

$$K_{дис} = \frac{[H^+][ClO^-]}{[HClO]} = 2{,}7 \cdot 10^{-8}.$$

При растворении в воде гипохлорит кальция или натрия, а также хлорная известь диссоциируют с образованием гипохлоритного иона и гипохлоритной кислоты в соотношениях, зависящих от pH среды:

$$NaClO \rightleftarrows Na^+ + ClO^-$$
$$ClO^- + H^+ \rightleftarrows HClO$$

При различных значениях pH соотношения между концентрациями хлора Cl_2, недиссоциированной гипохлоритной кислоты HClO и гипохлоритного иона ClO^- в воде представлены на рис. 7.12, *а*, откуда видно, что при pH 7—8 главным дезинфицирующим соединением является гипохлоритная кислота.

Если в воде присутствуют аммиак, аммонийные соли или органические вещества, содержащие аминогруппы, в реакцию с ними вступают хлор, гипохлоритная кислота и гипохлориты, образуя моно- и дихлорамины:

$$HClO + NH_3 \rightarrow NH_2Cl + H_2O$$
$$HClO + NH_2Cl \rightarrow NHCl_2 + H_2O$$

* Активный хлор — хлор, входящий в состав хлорсодержащих препаратов и способный при определенном значении pH выделять эквивалентные количества иода из водных растворов иодида калия.

Эти соединения также обладают бактерицидным действием, так как при гидролизе выделяют активный хлор.

Молекулярный хлор, гипохлоритную кислоту и гипохлорит-ионы принято называть свободным хлором в отличие от связанного хлора, входящего в состав хлораминов. Бактерицидное действие свободного хлора в 20—25 раз более сильное, чем связанного.

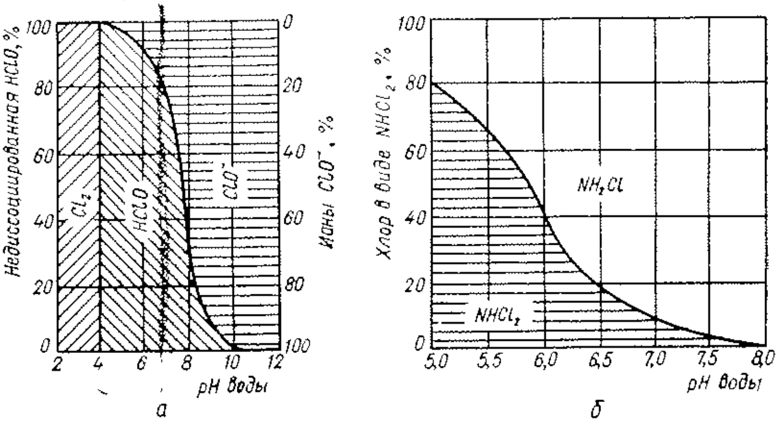


Рис. 7.12. Соединения хлора при различных pH среды в отсутствие (*а*) и в присутствии (*б*) аммиака.

Соотношение между моно- и дихлораминами, образующимися при введении в воду хлора в присутствии аммиака, зависит от pH воды (см. рис. 7.12, *б*). С увеличением pH воды уменьшается количество связанного хлора в дихлораминах и увеличивается остаток его в виде монохлораминов, бактерицидное действие которых в 3—5 раз меньше, чем дихлораминов. Бактерицидность хлораминов в 8—10 раз выше, чем хлорпроизводных органических аминов и иминов.

Процесс обеззараживания воды хлором протекает в две стадии: сначала хлор диффундирует через оболочку клетки микроорганизма, затем вступает в реакцию с энзимами. Скорость процесса определяется кинетикой диффузии хлора внутрь клетки и кинетикой отмирания клеток вследствие нарушения метаболизма. С увеличением концентрации хлора в воде, повышением ее температуры и переводом хлора в сравнительно легко диффундирующую, недиссоциированную форму общая скорость процесса обеззараживания возрастает.

Бактерицидность хлора в воде уменьшается с повышением pH. Поэтому воду следует обеззараживать хлором до введения в нее щелочных реагентов.

В случае присутствия в воде органических соединений, способных окисляться, или восстановителей, а также коллоидных и взвешенных веществ, которые могут обволакивать бактерии, процесс обеззараживания воды замедляется.

Для гарантии обеззараживающего действия в воде поддерживают различные остаточные концентрации свободного или связанного активного хлора. На рис. 7.13 приведены зависимости между дозой введенного хлора и остаточным хлором: зависимость I типа наблюдается при наличии в воде только быстро реагирующих с хлором соединений (железа (II), нитритов, цианидов, роданидов, сульфитов, тиосульфатов), остаточный хлор появляется при практически полном исчезновении этих легкоокисляющихся веществ; зависимость II типа бывает в тех случаях, когда в воде присутствуют только сравнительно медленно реагирующие с хлором вещества (например, гумусовые соединения)

зависимость III типа характерна для вод, содержащих наряду с соединениями, легко окисляющимися под действием хлора, вещества, каталитически разлагающие гипохлоритную кислоту; зависимость IV типа соответствует наличию в воде аммиака или аммонийных солей.

Максимум на кривой остаточного хлора (точка *А*) при наличии в воде аммиака, отвечающий молярному соотношению $Cl_2 : NH_3 < 1 : 1$, соответствует образованию хлораминов, минимум объясняется окислением их избыточным хлором. Когда молярное соотношение введенного в воду хлора и содержание в ней аммонийных солей будет доведено до 2 (10 мг хлора на 1 мг азота в виде NH_4^+), все хлорамины будут окислены (точка *Б*) и содержание остаточного хлора упадет практически до нуля; эта точка называется точкой перелома. Если доза хлора будет еще увеличена, то это приведет к повышению концентрации остаточного хлора, который находится уже в виде свободного активного хлора и имеет более высокую бактерицидность (точка *В*). Действие его на бактерии и вирусы будет аналогичным действию активного хлора при отсутствии в воде аммиака и аммонийных солей.

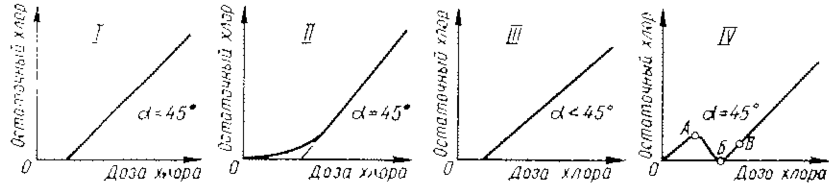


Рис. 7.13. Зависимость между дозой введенного хлора и его остаточной концентрацией в воде:

I — *IV* — типы кривых; α — угол наклона прямой остаточного хлора.

При постоянной концентрации хлора в воде кинетику процесса обеззараживания можно выразить уравнениями, действительными для мономолекулярных реакций:

$$\frac{dy}{dt} = AN = A(N_0 - y); \quad \frac{N}{N_0} = e^{-At},$$

где y — количество погибших под действием хлора микроорганизмов за единицу времени; t — время действия реагента; N — количество микроорганизмов, оставшихся в воде на конец периода t; N_0 — начальное количество микроорганизмов в воде; A — константа скорости процесса обеззараживания воды (размерность — t^{-1}).

Влияние концентрации хлора на время, необходимое для уничтожения бактерий с начального до заданного количества, можно выразить уравнением

$$C^n t = K,$$

где C — концентрация хлора, мг/л; t — время контакта хлора с водой, мин; n — показатель степени (при pH, близком к 7, он равен 1,3); K — константа резистентности микроорганизмов к действию хлора, которая зависит от вида микроорганизмов и pH среды.

Значение константы K определяется присутствием в воде тех или иных форм активного хлора при данном значении pH. Для воды, не содержащей солей аммония, при снижении количества бактерий коли на 95% $K = 0,15$ при pH 7; 0,45 при pH 8,5 и 4 при pH 9,8. При наличии в воде солей аммония, когда активный хлор в воде присутствует в виде моно- и дихлораминов, K изменяется от 3,5 при pH 7 до 400 при pH 9,5.

Влияние температуры на скорость процесса обеззараживания воды выражается уравнением

$$\lg \frac{t_1}{t_2} = \frac{E(T_2 - T_1)}{RT_1T_2},$$

где t_1 и t_2 — время, необходимое для снижения содержания в воде микроорганизмов на заданный процент, мин, при температуре соответственно T_1 и T_2, К; E — энергия активации, Дж/моль; R — газовая постоянная, равная 8,33 Дж/(моль · К).

Особенно сильно скорость процесса обеззараживания воды изменяется с температурой в случае применения хлораминов.

Бактерицидный эффект хлорирования в значительной степени зависит от начальной дозы хлора и продолжительности сохранения в воде некоторой его остаточной концентрации. Величина необходимой бактерицидной концентрации остаточного хлора зависит от хлоропоглощаемости воды, т. е. неразрывно связана с общей хлоропотребностью обеззараживаемой воды*. Это указывает на соизмеримость скоростей процессов дезинфекции и окисления органических и неорганических веществ, содержащихся в природных водах. Увеличение хлоропоглощаемости воды улучшает бактерицидный эффект хлорирования при равной концентрации остаточного хлора, так как начальная доза хлора в этом случае всегда выше.

Коли-индекс природной воды обычно не превышает 1000—10 000 кл./л. Концентрация остаточного хлора 0,5 мг/л при времени контакта 30 мин, как правило, обеспечивает удовлетворение санитарных требований, предъявляемых к бактериологическому качеству воды. В случае хлорирования с аммонизацией время контакта должно быть увеличено до 1 ч. Такое же время контакта принимают и при обработке воды хлорной известью, а совместно с аммиаком — 1,5 ч.

Для приближенной оценки количества хлора, необходимого для обеззараживания воды поверхностных источников, принимают дозу 2—3 мг/л, а для воды подземных источников — 0,7—1,0 мг/л.

Одним из условий обеспечения хороших результатов хлорирования является быстрое и полное перемешивание хлора с водой.

7.5.1.2. Обесцвечивание воды и улучшение процессов водоподготовки

В природных водах открытых водоемов кроме бактериальных загрязнений имеется значительное количество органических соединений, обусловливающих цветность воды, в основном гуминовых веществ болотного или почвенного происхождения.

Активный хлор при взаимодействии с различными органическими веществами участвует в реакциях присоединения, замещения и окисления. При очистке воды наибольший интерес представляют реакции замещения (хлорирование фенолов и др.) и окисления (гуминовых веществ, спиртов и др.). По активности в реакциях замещения хлорирующие реагенты располагаются в следующий ряд: $Cl_2 > HClO > ClO^-$.

Кинетика процессов окисления не всегда определяется величиной окислительно-восстановительного потенциала окислителя (см. п. 2.14.8), а зависит от образования различных активных форм окисляемого вещества или промежуточных веществ. Анализ химизма протекающих в растворах реакций хлора с образцами окрашенных органических кислот, выделенных из почв и

* Хлоропоглощаемость воды, мг/л, представляет собой разность между количеством введенного в обеззараживаемую воду хлора и его концентрацией в воде через некоторый промежуток времени; обычно хлоропоглощаемость определяют через 30 мин. Хлоропотребность воды равна сумме хлоропоглощаемости воды и величины заданной концентрации остаточного хлора в воде, мг/л.

воды, показал, что основной реакцией при всех значениях pH является окисление, сопровождающееся обесцвечиванием; в ряду гуминовой, апокреновой и креновой кислот легче всего реагирует с хлором креновая.

При pH среды 7,5—8, в которой активный хлор находится в виде эквивалентной смеси HClO и ClO⁻, наблюдается максимальная скорость окисления гуминовых веществ и максимальная степень их обесцвечивания.

Обесцвечивание хлором водного гумуса зависит от его фракционного состава. Так, при хлорировании креновых кислот снижение цветности на I град достигается при затрате 3,5, апокреновых — 0,2 мг/л хлора.

Гумусовые вещества, как известно, представляют собой сложные высокомолекулярные соединения, содержащие наряду с бензольными кольцами различные функциональные группы. Анализ кинетических кривых окисления хлором органических веществ позволил в области pH 5—12 принять для водного гумуса следующий механизм окисления: окисление фенольных гидроксилов до карбонильных соединений через стадию образования промежуточного эфира гипохлоритной кислоты по оксигруппам гумусовых веществ; реакции хлорирования водного гумуса наблюдаются только при низких значениях pH и больших избытках хлора.

В процессе взаимодействия хлора с органическими веществами природной воды наблюдается максимум обесцвечивания гумусовых веществ при pH 7—8, который совпадает с максимумом скорости реакции этих веществ с хлором. Можно предположить, что их обесцвечивание в данном случае также является результатом окисления фенольных гидроксилов до карбонильных групп; процесс обесцвечивания воды мало зависит от температуры.

Одновременно с обесцвечиванием природной воды под действием хлора наблюдается и снижение ее окисляемости. Объясняется это возникновением соединений, не реагирующих с окислителями, так как при хлорировании воды углекислота не образуется. Таким образом, хлорирование гумусовых веществ не является деструктивным процессом и поэтому не может обеспечить такую же глубину обесцвечивания природных вод, которая достигается при озонировании.

Образование карбонильных соединений способствует гидрофобизации гуминовых соединений и благоприятствует их удалению с помощью коагулянтов. В ряде случаев обесцвечивание воды хлором позволяет получить воду, удовлетворяющую требованиям стандарта.

Для характеристики обесцвечивания природных вод хлором весьма важно знать кинетические уравнения, которые характеризуют процесс окисления гумусовых веществ. Установлена эмпирическая формула для расчета обесцвечивания днепровской воды при хлорировании:

$$Ц_с = (0,25Ц + 2,5) \lg Cl + (0,07Ц + 0,64)\, t^{0,2},$$

где $Ц_с$ — снятая цветность, град; $Ц$ — цветность исходной воды, град; Cl — доза хлора, мг/л; t — время контакта хлора с водой, мин.

Скорость обесцвечивания воды под действием хлора описывается уравнением

$$Ц_{ост} = \frac{1}{Kt + 1/Ц},$$

где $Ц_{ост}$ — остаточная цветность обработанной хлором воды, град; K — константа скорости обесцвечивания, л/(град · мин), зависящая от исходной цветности воды $Ц$.

На основании результатов исследований можно полагать, что обесцвечивание гумусовых веществ хлором формально характеризуется зависимостями, действительными для бимолекулярных реакций.

7.5.1.3. Хлорирование воды с аммонизацией

На обеззараживание воды расходуется лишь незначительное количество вводимого в нее хлора; основная масса этого реагента идет на окисление различных органических и неорганических примесей. Для фиксации хлора в воде на более продолжительное время и одновременного снижения его расхода применяют хлорирование с аммонизацией. При наличии в воде аммиака или солей аммония вводимый в нее хлор образует хлорамины, окислительный потенциал которых значительно ниже, чем у свободного хлора. В результате этого резко снижается хлоропоглощаемость воды, а содержащийся в ней после обработки хлораминный хлор органолептически менее ощутим.

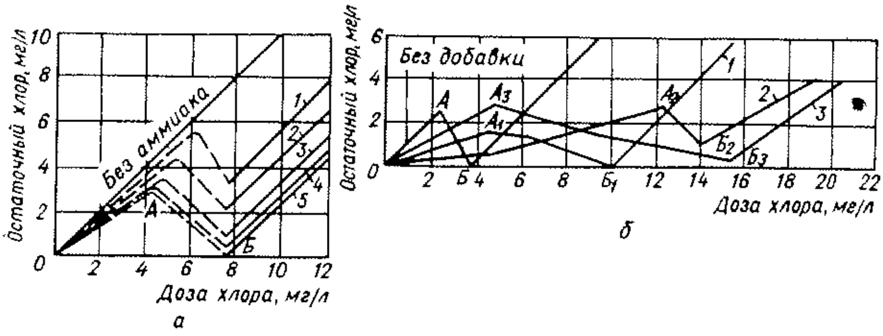


Рис. 7.14. Зависимость количества остаточного хлора от дозы введенного хлора для водных растворов, содержащих 0,5 мг/л аммиака:

а — при времени контакта: *1* — 0,5; *2* — 1; *3* — 3; *4* — 5; *5* — 24 ч;
б — при времени контакта 24 ч в присутствии: *1* — гидрохинона; *2* — пирогаллола; *3* — фенола.

Форма кривых на графиках «доза хлора — остаточный хлор» при хлорировании с аммонизацией может быть самой разнообразной. Она определяется наличием в воде тех или иных примесей и, следовательно, зависит от скорости протекания параллельных или последовательных (консекутивных) реакций взаимодействия этих примесей с хлором при одновременном образовании в растворе моно- и дихлораминов. На рис. 7.14 приведены результаты изучения в лабораторных условиях хлорирования воды с аммонизацией в присутствии фенолов с различной реакционной способностью (время контакта — 24 ч). В случае сравнительно простой реакции хлора с аммиаком область существования хлораминов ограничена практически равносторонним треугольником *ОАБ*. Основание треугольника, определяющее положение точки перелома на графике, может быть вычислено из соотношения

$$ОБ \simeq 7{,}6C_{NH_3},$$

а высота, характеризующая остаточный хлор в точке максимума, — из выражения

$$h \simeq 3{,}52C_{NH_3},$$

где 7,6 — удельная максимальная хлоропоглощаемость водных растворов аммиака, мг/л; 3,52 — количество хлораминного хлора в точке максимума при содержании в хлорируемой воде 1 мг/л аммиака, мг/л; C_{NH_3} — концентрация аммиака в обрабатываемой воде, мг/л.

Характерно, что положение точки перелома на абсциссе не перемещается при разном времени контакта хлора и аммиака, хотя форма кривых, ограничивающих хлораминную область, и положение точки *Б* на ординате подвер-

жены сильным изменениям. Скорость окисления аммиака хлором в точке перелома и изменение ее при колебаниях температуры определяются уравнениями, действительными для реакции второго порядка:

$$C_{х.\,п t} = \left(C_{х.\,п\,\infty} - \frac{A}{Kt + b}\right) C_{NH_3};$$

$$K_х = \frac{K}{\gamma^{(T - T_х)/10}},$$

где $C_{х.\,п t}$ — хлоропоглощаемость, ммоль/л, за время контакта t, с; $C_{х.\,п\,\infty}$ — удельная максимальная хлоропоглощаемость аммиака, равная 7,6 мг/мг; A — коэффициент перевода выраженных в ммоль/л концентраций в мг/л; K и $K_х$ — константы скорости расхода хлора, л/(ммоль · с); b — постоянная, равная $1/C_{х.\,п\,\infty}$, л/моль; γ — температурный коэффициент; T — температура воды, равная 20—30° С; $T_х$ — температура обрабатываемой воды, °С.

Для условий хлорирования водных растворов аммиака константа скорости K при температуре 5, 10, 15, 20, 25 и 30° С соответственно равна 0,0208, 0,0242, 0,0281, 0,0327, 0,0380 и 0,0513 л/(ммоль · с); γ = 1,35; b = 9,34 л/ммоль; A = 71 мг/л.

Треугольник, ограничивающий хлораминную область, сильно увеличивается и деформируется при наличии в воде различных примесей. Так, при наличии в обрабатываемой хлором воде веществ с малой реакционной способностью (на рис. 7.14, *б* — фенол) значительно удлиняется сторона A_3B_3. Наоборот, при большой реакционной способности примесей (пирогаллол) вытягивается сторона OA_2 и в начальном участке кривой может вообще отсутствовать остаточный хлор. При средней реакционной способности примесей (гидрохинон) растягиваются обе стороны треугольника, ограничивающего хлораминную область на графике «доза хлора — остаточный хлор». Соответственно с описанными деформациями наблюдается смещение точек перелома вдоль абсциссы и изменение положения максимумов; высота треугольника остается почти постоянной, так как она определяется содержанием в воде аммиака. Этот возможный дрейф точки перелома необходимо учитывать при разработке рациональной технологии хлорирования с аммонизацией.

Содержание аммиака или аммонийных солей в водах многих поверхностных водоемов и водотоков вследствие протекания в них биологических процессов или в результате загрязнения сточными водами достигает значения 0,5 мг/л и больше.

В разные сезоны года зависимость «доза хлора—остаточный хлор» характеризуется либо монотонно возрастающими кривыми, когда аммиак в воде отсутствует или его концентрация меньше 0,1 мг/л, либо кривыми с максимумом и минимумом, положение которых меняется в зависимости от содержания аммиака и окисляющихся примесей в воде. При больших количествах аммиака в природных водах во избежание значительных расходов хлора целесообразно проводить процесс хлорирования воды в хлораминной области. При малых его количествах для получения существенных результатов по обесцвечиванию воды и улучшению процесса коагуляции ее примесей природную воду необходимо обрабатывать дозами хлора за точкой перелома.

Данные о бактерицидном эффекте хлорирования с аммонизацией показывают, что хотя вначале хлораминный хлор несколько уступает по бактерицидности чистому хлору, но уже через 1—2 ч воздействие его на бактерии коли выравнивается, и дальше аммиак фиксирует бактерицидное действие хлора. При аммонизации в обеззараживаемую воду вводят аммиак или соли аммония. Обычно для этого применяются аммиак жидкий, аммиачная вода и сульфат аммония.

В зависимости от целевого назначения аммонизацию проводят перед хлорированием воды (преаммонизация) или после него (постаммонизация).

В случае преаммонизации аммиак подается в водоводы первого подъема или в другое место технологической схемы за 1—2 мин до первого ввода хлора. Этим предупреждается образование хлорфенольных запахов и привкусов в обрабатываемой воде. При постаммонизации аммиак подается в резервуары чистой воды, чем обусловливается фиксация хлора на более длительное время. Наиболее эффективной является смесь, содержащая аммиак и хлор в молекулярных соотношениях от 1 : 1 до 1 : 2, что примерно соответствует соотношениям по массе от 1:4 до 1:10. Оптимальное соотношение этих реагентов для каждого конкретного образца воды должно устанавливаться на основании пробных хлорирований, проводимых по сезонам года.

7.5.2. Озонирование воды

7.5.2.1. Обеззараживание воды

Озон по бактерицидному действию имеет ряд преимуществ перед хлором. Он воздействует как на окислительно-восстановительную систему бактерий, так и на их протоплазму, тогда как хлор разрушает только ферменты микробной клетки. Этим можно объяснить более активное действие озона по сравнению с хлором на вирусы, которые не имеют ферментных систем. Установлено, что кишечная палочка не менее устойчива к действию озона, чем наиболее опасные в водной среде возбудители дизентерии и брюшного тифа. В связи с этим при озонировании воды может быть принят критерий надежности обеззараживания, рекомендованный ГОСТ 2874—73 (коли-индекс 3, коли-титр 300). При изучении действия озона на разные бактерии показано, что существует критическая доза озона (0,4—0,5 мг/л), выше которой бактерицидное действие его резко возрастает и достигается полное обеззараживание в отличие от хлора, обеззараживающее действие которого при малых концентрациях монотонно возрастает с увеличением дозы реагента.

Обеззараживающий эффект при применении озона сказывается быстрее в 15—20 раз, чем при применении хлора. Действие озона на споровые формы бактерий примерно в 300—600 раз сильнее, чем действие хлора. Озон влияет также на жизнедеятельность гидробионтов — фито- и зоопланктона. На эффект обеззараживания воды при озонировании температура и pH среды оказывают меньшее влияние, чем при хлорировании.

Дозы озона и время его контакта с водой изменяются в довольно широких пределах и зависят от качества воды и условий ее обработки. В связи с малой растворимостью озона на процесс обеззараживания оказывает влияние не только его доза, но и другие факторы: концентрация озона в озоновоздушной смеси, способ распределения смеси в воде, высота контактных бассейнов, соотношение объемов воды и озоновоздушной смеси, содержание органических веществ в воде и др. Совокупность этих и других факторов оказывает существенное влияние на эффективность обеззараживания воды озоном. Поэтому объективные данные о его действии на бактериальные загрязнения воды могут быть получены только в том случае, когда опыт проводится в условиях, близких к производственным.

По экономическим соображениям наиболее целесообразно вводить озон в предварительно обработанную коагулянтом и отфильтрованную воду. В этом случае расход озона уменьшается примерно в 2—3 раза, так как бо́льшая часть органических соединений и взвешенных веществ, на окисление которых расходуется озон, задерживается очистными сооружениями.

7.5.2.2. Обесцвечивание и дезодорация, обезжелезивание и деманганация воды

Озон принадлежит к числу наиболее сильных окислителей; в его молекуле два атома кислорода объединены двойной связью, а третий — координационной валентностью, чем и объясняются его окислительные свойства. Как

сильный окислитель озон реагирует с окрашенными органическими примесями, в результате чего интенсивность их окраски снижается. Расход озона на обесцвечивание природных вод колеблется в довольно широких пределах — от 1—2 до 15—18 мг/л.

Кинетика обесцвечивания воды озоном удовлетворительно описывается уравнениями реакций второго порядка. При температуре до 15° С реакция протекает в области, близкой к кинетической, и определяется скоростью химического процесса, а при более высокой температуре — в диффузионной области. Скорость процесса при этом становится зависимой от поступления реагирующих веществ. В условиях водоподготовки для полноты протекания процесса наряду с развитием фазовой поверхности существенным фактором является обеспечение необходимого времени контакта.

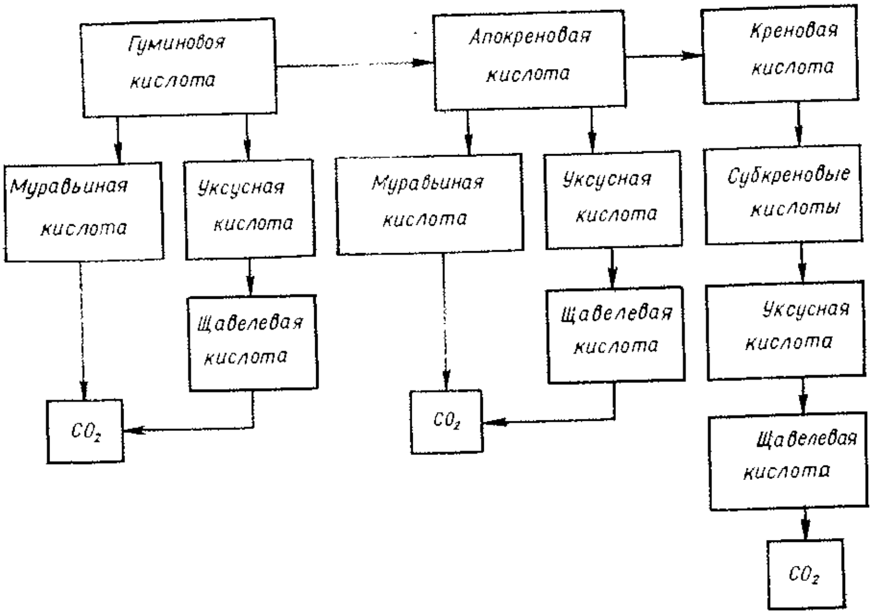


Рис. 7.15. Схема окисления гуминовых веществ озоном.

Химизм процесса озонирования окрашенных примесей заключается в том, что при взаимодействии гумусовых кислот с озоном происходит окисление всех боковых цепочек и метоксильных групп до CO_2 и карбоксильных групп, а фенольных гидроксилов — до хинонов. Молекулы высокомолекулярных гумусовых веществ разрываются по месту мостиков с образованием более простых и менее окрашенных соединений. При озонировании образуются до 20—40% CO_2 и ничтожное количество щавелевой, уксусной и муравьиной кислот. Гуминовые кислоты при озонировании превращаются в апокреновые, апокреновые — в креновые, а те — в малоокрашенные кислоты (рис. 7.15). Поэтому при озонировании происходят значительное обесцвечивание воды и малое снижение окисляемости. Оставшиеся в воде после озонирования креновые и субкреновые кислоты по своему физиологическому действию не вредны для живых организмов, как и исходные гумусовые кислоты.

При обработке воды озоном в отличие от других реагентных методов очистки минеральный состав, щелочность, pH, показатель стабильности и свободная углекислота не изменяются. В процессе озонирования происходит

насыщение воды кислородом, снижается цветность и исчезают запахи и привкусы. В период с февраля по апрель при обработке днепровской воды озоном наблюдалось повышение ее цветности на 10—15, а в некоторые дни на 30—40 град, мутность соответственно увеличивалась на 0,9—1,9 мг/л. Установлено, что причиной такого повышения цветности при озонировании воды являются примеси железа и марганца, которые поступают в водохранилища в зимнее время из почвы. При окислении озоном они дают окрашенные оксиды, которые легко задерживаются фильтрами. Таким образом, при постозонировании происходят дополнительное обесцвечивание воды и ее дезодорация; преозонирование может использоваться для обезжелезивания и деманганации воды.

7.5.3. Применение других окислителей в технологии обработки воды

В технологии обработки воды применяются перманганат калия и иногда пероксид водорода. Перманганат калия используется для удаления привкусов и запахов воды, а также для получения песка, покрытого оксидами марганца.

Окислительным действием образующихся пероксидов металлов объясняется повышенная бактерицидность электролитически полученных растворов серебра, меди и др.

При действии бактерицидных ультрафиолетовых лучей на воду в ней обнаруживают следы пероксида водорода; в воздухе образуется озон.

7.6. ПРИМЕНЕНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ В ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ ВОДЫ

7.6.1. Дехлорирование воды

Излишек хлора, появляющийся в воде в результате введения повышенных доз в процессе хлорирования (суперхлорирование), удаляется дехлорированием. Для дехлорирования питьевых вод применяются сернистый газ (оксид серы (IV)), сульфит и тиосульфат натрия. Расход оксида серы (IV) на дехлорирование составляет 0,9 мг на каждый миллиграмм избыточного хлора; расход сульфита натрия безводного — в два раза, а кристаллического — в четыре раза больший. Рекомендуемые соотношения между хлором и тиосульфатом колеблются от 1 : 0,8 до 1 : 7; необходимую дозу тиосульфата определяют пробным дехлорированием.

Рекомендовано применять для дехлорирования воды аммиак или соли аммония в дозах, соответствующих точке перелома на кривой, приведенной на рис. 7.14, *а* (см. п. 7.5.1.3). Однако в связи с медленным разложением хлораминов процесс дехлорирования в данном случае не всегда заканчивается в технологических сооружениях; этот реагент можно применять при наличии на водопроводах больших емкостей (например, резервуаров чистой воды), рассчитанных на хранение запасов воды в течение суток.

Дехлорирование воды осуществляют также фильтрованием воды через зернистый активированный уголь. При этом высота слоя угля должна быть примерно 2,5 м, скорость фильтрования 20—30 м/ч, объем загрузки фильтра 0,20—0,25 $м^3$ на 1 $м^3$ дехлорируемой воды в 1 ч. Следует отметить, что активированный уголь поглощает не только избыточный хлор, но и гумусовые вещества, обусловливающие цветность воды, а также соединения, придающие воде запахи и привкусы, благодаря чему органолептические показатели ее значительно улучшаются; кроме того, вода не денатурируется прибавлением реагентов. Примерно один раз в месяц фильтры с угольной загрузкой подвергаются регенерации горячим раствором соды (карбоната натрия) или щелочи (гидроксида натрия); интенсивность промывки составляет 18 л/(с · $м^2$) в течение 30—45 мин.

7.6.2. Обескислороживание воды

Удаление из воды растворенного кислорода без ее подогрева производится:

физическими методами — разбрызгиванием воды в вакууме, соответствующем точке кипения ее при данной температуре;

химическими методами — обработкой воды различными восстановителями.

В качестве восстановителей при химическом обескислороживании воды применяют сернистый газ (оксид серы (IV)), сульфит и тиосульфат натрия, гидразин, а также железо (сталестружечные фильтры). Окислительно-восстановительные реакции, протекающие при обескислороживании воды этими реагентами, можно изобразить следующими уравнениями:

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$$

$$2H_2SO_3 + O_2 = 2H_2SO_4$$

$$2Na_2SO_3 + O_2 = 2Na_2SO_4$$

$$N_2H_4 + O_2 = N_2 + 2H_2O$$

$$3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$$

При 10%-ном избытке доза реагентов восстановителей, мг/л, определяется по формуле

$$Д_в = 1{,}1\beta\,(O_2),$$

где (O_2) — концентрация растворенного в воде кислорода, мг/л; β — стехиометрический множитель, определяемый расходом реагента на 1 мг O_2 в расчете на безводный продукт, мг, и равный для оксида серы (IV) 4, для сульфита натрия 7,9, для гидразина 1 (его берут обычно в 1,5 раза больше).

Дозируют сульфит и тиосульфат натрия, предварительно приготовив из этих товарных продуктов 3—5%-ные растворы; оксид серы (IV) из баллонов подают в воду через газодозатор — аппарат типа хлоратора (см. п. 9.2.1). Гидразин поступает в виде 35%-ного водного раствора гидразин-гидрата (при большей концентрации он огнеопасен), перед употреблением его разбавляют до 0,5—1% (pH раствора > 9). Наиболее перспективным из перечисленных реагентов является гидразин, не денатурирующий воду.

Обескислороживающее действие при фильтрации воды через сталестружечные фильтры чаще всего применяется при горячем водоснабжении. На 1 кг удаляемого из воды кислорода необходимо иметь около 5 кг стружки; учитывая, что насыпная масса стружек составляет примерно 1 т/м³, объем стружек V, м³, находят по формуле

$$V = 5 \cdot 10^{-6} q C_к T,$$

где q — расход воды, м³/ч; $C_к$ — концентрация кислорода в воде, мг/л; T — продолжительность работы фильтров в период между заменой стружек, ч (обычно стружку заменяют через 6—12 мес.).

Разработаны, но еще не получили широкого применения методы обескислороживания воды фильтрацией ее через редоксиониты, а также электролизом со стальными электродами.

7.7. ФТОРИРОВАНИЕ И ОБЕСФТОРИВАНИЕ ВОДЫ

7.7.1. Классификация качества воды по содержанию фтора (по Р. Д. Габовичу)

Концентрация фтора, мг/л	Содержание фтора в воде по санитарной оценке	Вызываемые заболевания		Профилактические мероприятия
		Кариес зубов	Флюороз зубов	
До 0,3	Очень низкое	Встречается в 3—4 раза чаще, чем при оптимальной концентрации	В слабой форме у 1—3% жителей	Фторирование воды
0,3—0,7	Низкое	Частота заболевания в 1—3 раза выше, чем при оптимальной концентрации	В слабой форме у 3—5% жителей	То же
0,7—1,1	Оптимальное	Минимальное поражение	В слабой форме не более чем у 3—10% жителей	—
1,1—1,5	Повышенное	То же	Наблюдается у 15—20% жителей	—
1,5—2	Выше предельно допустимого	Заболеваемость несколько выше, чем при оптимальной концентрации	Наблюдается у 30—40% жителей	Дефторирование воды
2—6	Высокое	Встречается несколько чаще, чем при оптимальной концентрации	Наблюдается у 30—100% жителей; встречаются тяжелые формы	То же
6—15	Очень высокое	Заболеваемость значительно выше, чем при оптимальной концентрации	Наблюдается у 80—100% жителей; превалируют тяжелые формы	» »

7.7.2. Региональные нормы содержания фтора в питьевой воде

В связи с тем что фтор относится к числу микроэлементов, для которых характерен относительно резкий переход от физиологически полезных концентраций до концентраций, вызывающих токсикоз, а также учитывая зависимость водопотребления населения от сезонных и климатических условий, в мировой практике принят региональный принцип нормирования фтора в питьевой воде — оптимальная его концентрация определяется максимальной дневной (13 ч) температурой воздуха, так как от этого зависит количество потребляемой человеком воды.

Наименование определений	Температура воздуха, °С					
	10—12	12—14,6	14,6—17,7	17,7—21,4	21,4—26,2	26,2—32,5
Оптимальная концентрация	1,2	1,1	1,0	0,9	0,8	0,7
Допустимые пределы	0,9—1,7	0,8—1,5	0,8—1,3	0,7—1,2	0,7—1,0	0,6—0,8

7.7.3. Фторирование воды

Необходимость фторнрования воды на водопроводных станциях в каждом конкретном случае устанавливается органамн санитарно-эпидемиологической службы. Этот метод регулирования состава хозяйственно-питьевых вод рекомендуется прн концентрацни фтора в исходной воде менее 0,5 мг/л и пораженности кариесом зубов свыше 25—30% населення.

Для фторирования воды прнменяют различные фторсодержащие соединення: кремнефторнд натрия Na_2SiF_6, кремнефторид аммония (кремнефтористый аммоний) $(NH_4)_2SiF_6$, фторид натрня NaF, фторид аммония NH_4F, бифторнд аммония NH_4FHF, фторсульфат алюминия (флюреаль) $AlF(SO_4)_2$, фтористоводородную кислоту HF и гексафторкремневую (кремнефтористоводородную) кислоту H_2SiF_6; эти соединення диссоциируют в воде с образованием фторид-иона.

Дозу добавляемых в воду фторсодержащих веществ, мг/л, определяют по формуле

$$Д_ф = [ma - (F^-)] \frac{100}{K_ф} \cdot \frac{100}{C_ф},$$

где m — коэффициент, учитывающий потерю реагента; a — необходимая концентрация фтора в воде, мг/л; (F^-) — содержание фтора в обрабатываемой воде, мг/л; $K_ф$ и $C_ф$ — соответственно содержание фтора в чистом веществе и содержание чистого вещества в товарном продукте, %. Значение m зависит от места ввода фтористого соединения. При подаче реагента в воду после сооружений $m = 1$; при вводе его перед скорыми фильтрами или контактными осветлителями $m = 1,1$; перед медленными фильтрами и очистными сооружениями $m = 1,3—1,4$. Значения $K_ф$ и $C_ф$ берут из таблиц (см. п. 8.11.2).

При приготовлении рабочих растворов фторсодержащих реагентов следует учитывать, что при их растворении в жесткой воде образуются осадки кремнефторидов и фторидов кальция и магния. В разработках дозировочной аппаратуры необходимо также учитывать резкое различие растворимости применяемых реагентов. Применение для фторирования воды гексафторсиликата и фторида аммония связано с повышением в ней содержания аммиака: на каждый добавленный в воду 1 мг фтора концентрация NH_3 увеличивается на 0,3 мг для $(NH_4)_2SiF_6$ и 0,9 мг для NH_4F; это следует иметь в виду при хлорировании воды в связи с образованием хлораминов (см. п. 7.5.1.3).

Работая с фторсодержащими соединениями, необходимо помнить об их сильной токсичности. Смертельная доза для человека кремнефтористых солей — 4 г, фтористых — 5—10 г; при вдыхании в виде пыли смертельной является концентрация 45—55 мг/м³. ПДК фторсодержащих соединений по санитарным нормам для производственных помещений — 1 мг/м³.

Фторсодержащие реагенты хранят на складе (температура не ниже 5° С) в заводской таре. Распечатывать ее, заполнять порошкообразным реагентом переносную тару, а также растворять реагент в воде следует в отдельной изолированной комнате, оборудованной приточно-вытяжной вентиляцией с 5-кратным обменом воздуха.

7.7.4. Обесфторивание воды

Обесфторивают воду реагентными и фильтрационными методами, основой которых являются хемосорбционные процессы. Образующиеся малорастворимые соединения фтора выпадают вместе с сорбентом в осадок (реагентные методы) или сорбируются зернистой загрузкой обесфторивающих фильтров (фильтрационные методы).

Реагентные методы удаления фтора из воды основаны на сорбции его гидроксидом магния или алюминия.

Обесфторивание воды гидроксидом магния применяется в тех случаях, когда одновременно проводится умягчение воды. Хемосорбция фтора с образованием малорастворимого оксифторида магния не зависит от температуры и заканчивается в течение 8—10 мин при концентрации фтора в исходной воде 4—5 мг/л. Количество магнезиальных солей, необходимых для образования свежеосажденных гидроксидов магния в осветлителе, составляет примерно 2 мг · экв на 1 мг фтора. Содержание их в природных водах обычно меньше и при известковании воды для выделения гидроксида магния, который осаждается при pH воды 10,2—10,3, приходится добавлять сульфат или хлорид магния.

Обесфторивание воды гидроксидом алюминия, выделяющимся при обычной обработке поверхностных вод сульфатом алюминия, удовлетворительно протекает лишь при низких значениях pH воды, соответствующих образованию основных солей алюминия (pH 4,8—5,5). В соответствии с этими условиями исходную воду подкисляют, обрабатывают сульфатом алюминия в обычном оборудовании и после осветлительных фильтров подщелачивают; расход $Al_2(SO_4)_3$ составляет примерно 30—40 мг на 1 мг удаляемого из воды фтора.

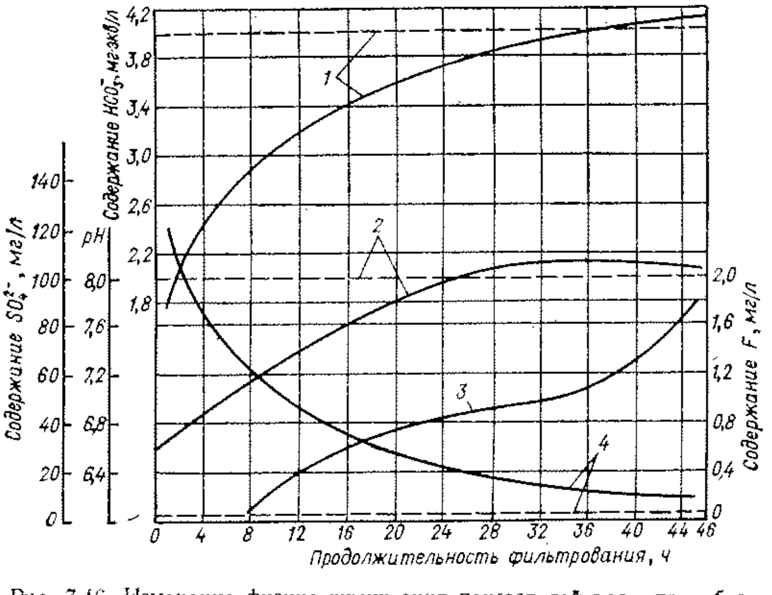


Рис. 7.16. Изменение физико-химических показателей воды при обесфторивании ее фильтрованием через активированный оксид алюминия:

1 — щелочность; 2 — pH; 3 — содержание фтора; 4 — содержание SO_4^{2-}.

Штриховой линией обозначены показатели исходной воды.

Чаще всего в значительных концентрациях фтор содержится в подземных водах, не требующих иных методов обработки кроме обесфторивания и обеззараживания. В этих случаях целесообразно применять фильтрационные способы удаления фтора из воды.

Обесфторивание питьевой воды активированным оксидом алюминия можно применять, если количество взвешенных веществ в ней не превышает 8 мг/л, а общее солесодержание — 1000 мг/л. Приготовляют этот сорбент из товарной окиси (оксида) алюминия, выпускаемой отечественной промышленностью. Ее подвергают активации двойным прокаливанием при 800° С с промежуточным охлаждением и смачиванием 15%-ным раствором карбоната натрия. Рабочая емкость поглощения активированного оксида алюминия по фтору составляет 900—1000 г на 1 м^3 сорбента.

Активированный оксид алюминия действует как анионит — избирательно и эквивалентно обменивает ионы SO_4^{2-} или OH^-, которыми он заряжен при регенерации, на ионы F^- и HCO_3^- (рис. 7.16).

Активированный оксид алюминия регенерируется 1—1,5%-ным раствором сульфата алюминия в расчете на безводный продукт; расход его составляет 40—50 г $Al_2(SO_4)_3$ на 1 г поглощенного фтора.

Гидроксилапатитом $[Ca_3(PO_4)_6Ca](OH)_2$ питьевую воду обесфторивают в аналогичных условиях. Емкость поглощения фтора гидроксилапатитом составляет 3000—4000 г на 1 м^3 сорбента. Получают его обработкой фильтрованного раствора технического суперфосфата (гидроортофосфата кальция) аммиаком или едким натром (гидроксидом натрия). Выделившийся осадок отмывают и сушат при 110° С, затем дробят и рассеивают, выделяя фракцию 1—3 мм.

При фильтровании воды с большим содержанием фтора гидроксилапатит действует как селективный анионит, так как происходит обмен гидроксильных ионов сорбента на ионы фтора. Гидроксилапатит регенерируют 1%-ным раствором гидроксида натрия; его расход составляет 100 г на 1 г поглощенного гидроксилапатитом фтора.

7.8. МЕТОДЫ УМЯГЧЕНИЯ ВОДЫ

7.8.1. Общие сведения

Умягчением воды в технике называется процесс ее обработки, в результате которого из нее удаляются катионы, обусловливающие жесткость: Ca^{2+} и Mg^{2+}.

Наибольшее распространение в технике получили три основных метода умягчения воды: термический, реагентный и катионитовый. Первые два метода основаны на осаждении кальция и магния в виде нерастворимых соединений, образующихся в результате нагрева воды или при обработке ее различными реагентами. Катионитовый метод основан на обмене ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на ионы Na^+ или H^+ при фильтровании воды через специальные материалы, естественные или искусственные.

7.8.2. Реагентные методы умягчения воды

7.8.2.1. Характеристика процессов и применяемые реагенты

Для удаления из воды ионов кальция и магния в технике используются известь (оксид кальция), сода (карбонат натрия), реже едкий натр (гидроксид натрия); при глубоком умягчении — тринатрийфосфат (ортофосфат натрия), в особых случаях — гидроксид или соли бария. При одновременном осветлении, обесцвечивании и реагентном умягчении воды в качестве коагулянтов

применяют только соли железа — хлорное железо (хлорид железа (III)) и железный купорос (сульфат железа (II)).

Наиболее широкое применение в технологии реагентного умягчения воды имеют методы декарбонизации и известково-содовый.

При декарбонизации используют гашеную известь (гидроксид кальция) в качестве реагента, связывающего присутствующую в воде свободную углекислоту (CO_2) и при pH 8,4 гидрокарбонатные ионы (HCO_3^-). Образующиеся при этом карбонатные ионы (CO_3^{2-}) с присутствующими в воде и вводимыми с известью ионами кальция дают труднорастворимый карбонат кальция, выделяющийся в осадок:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$$
$$Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 = 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

При дальнейшем добавлении гидроксида кальция (pH > 10,3) из воды выделяется осадок гидроксида магния:

$$2Ca(OH)_2 + Mg(HCO_3)_2 = 2CaCO_3\downarrow + Mg(OH)_2 + 2H_2O$$
$$Ca(OH)_2 + MgCl_2 = Mg(OH)_2\downarrow + CaCl_2$$

Однако удалять магнезиальную жесткость гидроксидом кальция рационально только в случае, если в воде после удаления ионов кальции остается избыток карбонатных ионов, связывающих кальций, вводимый с известью в виде карбоната кальция. В противном случае происходит лишь замена ионов магния на ионы кальция и жесткость воды не изменяется. Поэтому применять для умягчения воды только известь целесообразно лишь тогда, когда вся жесткость воды карбонатная.

При декарбонизации остаточная жесткость может быть доведена до некарбонатной жесткости +0,4—0,8 мг · экв/л и щелочность — до 0,8—1,2 мг × × экв/л.

При известково-содовом умягчении воды находящиеся в воде ионы кальция и магнии осаждаются наиболее полно.

Гашеная известь (гидроксид кальция) расходуется на осаждение солей, обусловливающих карбонатную и магниевую жесткость (см. выше), сода (карбонат натрия) удаляет соли некарбонатной кальциевой жесткости:

$$Na_2CO_3 + CaCl_2 = CaCO_3\downarrow + 2NaCl$$
$$Na_2CO_3 + CaSO_4 = CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

При известково-содовом умягчении остаточная жесткость может быть доведена до 0,5—1 мг · экв/л, а щелочность — до 0,8—1,2 мг · экв/л.

Образующиеся при известково-содовом умягчении $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$ способны образовывать пересыщенные растворы, а также весьма долго оставаться в коллоидно-дисперсном состоянии. Поэтому процесс кристаллизации и переход их в грубодисперсный шлам длительны, особенно при низких температурах и наличии в воде органических примесей. Последние действуют как защитные коллоиды и при большом их количестве жесткость воды при реагентном умягчении может снижаться всего на 15—20%. В подобных случаях перед умягчением или в процессе умягчения из воды удаляют органические примеси при помощи коагулянтов. Очень часто при содово-известковом методе процесс проводят в две стадии: вначале удаляют из воды органические примеси и бо́льшую часть солей карбонатной жестности, применяя соли алюминия или железа с известью (оксидом кальция) и создавая при этом оптимальные условия для протекания процесса коагуляции, затем, вводя соду (карбонат натрия) и остальную часть извести (оксида кальция), доумягчают воду. Если удаление органических примесей производится совместно с умягчением воды, то в качестве коагулянтов применяются только соли железа, так как при высоком значении pH воды, необходимом для удаления магнезиальной жесткости, соли алюминия не образуют сорбционно-активного гидроксида.

7.8.2.2. Расчет доз реагентов

При умягчении воды для хозяйственно-питьевых целей известью (оксидом кальция) доза ее зависит от соотношения между содержанием ионов кальция и карбонатной жесткостью:

$$\text{при } \frac{(Ca^{2+})}{20} > Ж_к \quad Д_и = 28\left[\frac{(CO_2)}{22} + Ж_к + \frac{Д_к}{e} + 0{,}5\right];$$

$$\text{при } \frac{(Ca^{2+})}{20} < Ж_к \quad Д_и = 28\left[\frac{(CO_2)}{22} + 2Ж_к - \frac{(Ca^{2+})}{20} + \frac{Д_к}{e} + 1\right],$$

где (Ca^{2+}) — концентрация ионов кальция, мг/л; $Ж_к$ — карбонатная жесткость воды, мг · экв/л; $Д_и$ — доза извести в расчете на CaO, мг/л; (CO_2) — концентрация свободной углекислоты, мг/л; $Д_к$ — доза коагулянта в расчете на безводный продукт, мг/л; e — эквивалентная масса соли, применяющейся в качестве коагулянта. Выражение $Д_к/e$ берут со знаком минус, если коагулянт вводится раньше извести, и со знаком плюс — если совместно или после.

Дозы извести (оксида кальция) $Д_и$, мг/л, и соды (карбоната натрия) $Д_с$, мг/л, при умягчении воды определяют по формулам:

$$Д_и = 28\left[\frac{(CO_2)}{20} + Ж_к + \frac{(Mg^{2+})}{12} + \frac{Д_к}{e} + 0{,}5\right],$$

$$Д_с = 53\left[Ж_{н.к} + \frac{Д_к}{e} + 1\right],$$

где (Mg^{2+}) — концентрация ионов магния, мг/л; $Ж_{н.к}$ — некарбонатная жесткость воды, мг · экв/л; $Д_с$ — доза соды в расчете на Na_2CO_3, мг/л; остальные обозначения и знак перед $Д_к/e$ для дозы извести см. выше.

При отсутствии экспериментальных данных ориентировочный расчет дозы коагулянта $Д_к$, мг/л, производят по формуле

$$Д_к = 3\sqrt[3]{C},$$

где C — количество взвеси, образующейся при умягчении воды в расчете на сухое вещество, мг/л.

Эту величину определяют, используя формулы:

при декарбонизации (известковании) воды

$$C = M_{исх} + 50\left[\frac{(CO_2)}{22} + 2Ж_к\right] + 29\frac{(Mg^{2+})}{12} + Д_и\left(\frac{100 - m}{100}\right),$$

при известково-содовом умягчении

$$C = M_{исх} + 50\left[Ж_о + Ж_к + \frac{(CO_2)}{22} + 0{,}5\right] + 29\frac{(Mg^{2+})}{12} + Д_и\left(\frac{100 - m}{100}\right),$$

где $M_{исх}$ — содержание взвешенных веществ в исходной воде, мг/л; $Ж_о$ — общая жесткость воды, мг · экв/л; m — содержание в товарной извести CaO, %.

7.8.3. Умягчение воды методом катионного обмена

7.8.3.1. Основные принципы процесса

Снижение жесткости воды методом катионного обмена основано на способности некоторых природных или искусственных веществ, практически нерастворимых в воде, обменивать находящиеся в их составе ионы Na^+ и H^+ на ионы Ca^{2+} и Mg^{2+}, обусловливающие жесткость воды. Процесс обмена катионов рассматривается в настоящее время как обратимая гетерогенная химическая реакция, протекающая на поверхности твердой фазы катионита. Обмен катионов происходит я строго эквивалентиых соотношениях. Скорости реакции обмена ионов катионита и достижения полного равновесия весьма велики. Благодаря этому допустимы большие скорости фильтрования умягчаемой воды через катиониты.

Умягчение воды методом катионного обмена производится фильтрованием ее через слой катионита, загруженного на дренажную решетку металлического фильтра. При этом можно разграничить следующие зоны в фильтрующем слое: верхяий слой истощенного катионита, рабочий или защитный слой, в котором происходит умягчение воды, и слой неработавшего катионита. В момент проскока ионов, определяющих жесткость воды, в фильтрат слой неработавшего катионита исчезает и фильтр подвергается регенерации раствором поваренной соли или кислоты.

7.8.3.2. Физико-химическая характеристика процесса

Реакции умягчения воды, протекающие на поверхности катионита в Na-форме, могут быть представлены уравнениями:

$$2Na[Кат] + \frac{Ca(HCO_3)_2}{Mg(HCO_3)_2} \rightleftarrows \frac{Ca[Кат]_2}{Mg[Кат]_2} + 2NaHCO_3$$

$$2Na[Кат] + \frac{CaCl_2}{MgCl_2} \rightleftarrows \frac{Ca[Кат]_2}{Mg[Кат]_2} + 2NaCl$$

$$2Na[Кат] + \frac{CaSO_4}{MgSO_4} \rightleftarrows \frac{Ca[Кат]_2}{Mg[Кат]_2} + Na_2SO_4$$

Символом [Кат] обозначена нерастворимая матрица полимера-катионита, условно принимаемая одноосновной кислотой; в виде дроби записаны однотипные соли кальция и магния. Ревкция регенерации катионита раствором хлорида натрия протекает по уравнению

$$Ca[Кат]_2 + 2NвCl \rightleftarrows 2Na[Кат] + CaCl_2.$$

При обработке катионитов раствором кислоты способные к обмену катионы замещаются ионом H+ кислоты:

$$2Na[Кат] + H_2SO_4 \rightleftarrows 2H[Кат] + Na_2SO_4.$$

Реакция умягчения воды при фильтровании ее через H-катионит, а также реакции обмена других квтноиов могут быть представлены следующим образом:

$$2H[Кат] + \frac{Ca(HCO_3)_2}{Mg(HCO_3)_2} \rightleftarrows \frac{Ca[Кат]_2}{Mg[Квт]_2} + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$2H[Квт] + \frac{CaCl_2}{MgCl_2} \rightleftarrows \frac{Ca[Кат]_2}{Mg[Кат]_2} + 2HCl$$

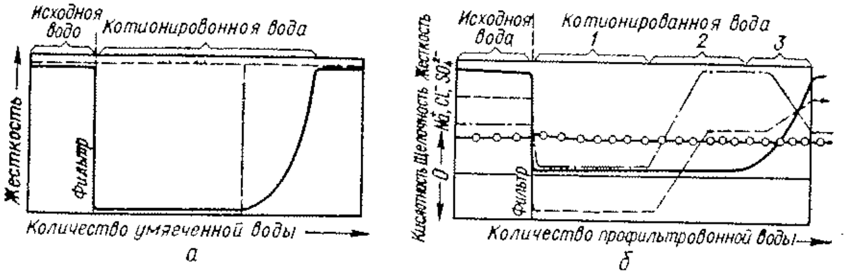
$$2H[Кат] + \frac{CaSO_4}{MgSO_4} \rightleftarrows \frac{Ca[Кат]_2}{Mg[Кат]_2} + H_2SO_4$$

$$H[Кат] + NaHCO_3 \rightleftarrows Na[Кат] + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$H[Кат] + NaCl \rightleftarrows Na[Кат] + HCl$$

$$2H[Кат] + Na_2SO_4 \rightleftarrows 2Na[Кат] + H_2SO_4$$

Образующаяся при Н-катионировании углекислота может быть удалена дегазацией; в растворе остаются минеральные кислоты в количествах, эквивалентных содержанию сульфатов и хлоридов в исходной воде. Смешивая кислый фильтрат после Н-катионитовых фильтров со щелочным фильтратом после Na-катионитовых фильтров, можно получить умягченную воду с раз-



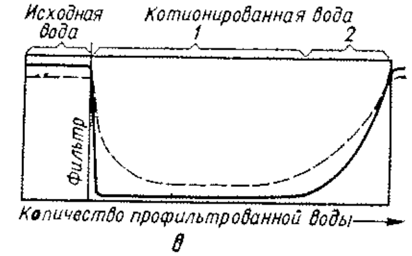


Рис. 7.17. Графики работы фильтров:

а — Na-катионитовых;
б — Н-, Na-катионитовых: *1* — Н-катионирование; *2* — Н- и Na-катионирование; *3* — неполное умягчение;
в — фильтров со смешанным слоем: *1* — основной период; *2* — неполное умягчение.
——— жесткость воды; — — — щелочность (кислотность) воды; —·—·— Na^+ в воде; —○—○—○ $Cl^- + SO_4^{2-}$ в воде.

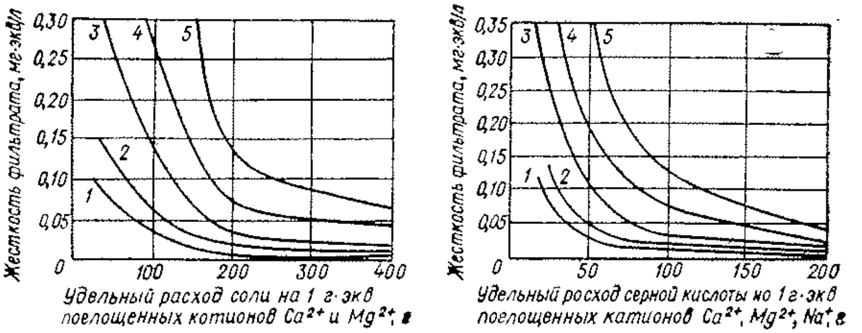


Рис. 7.18. Зависимость остаточной жесткости умягченной воды от расхода регенерирующих реагентов:

а — Na-катионирование воды с концентрацией катионов: *1* — 5; *2* — 7; *3* — 10; *4* — 15, *5* — 20 мг·экв/л;
б — Н-катионирование воды с общим солесодержанием: *1* — 5; *2* — 7; *3* — 10; *4* — 15; *5* — 20 мг·экв/л.

личной щелочностью. В этом заключается преимущество Н-, Na-катионитового метода умягчения воды; иногда Н-, Na-катионирование проводят в одном фильтре смешанного действия.

На рис. 7.17 приведены графики работы Na-катионитового, Н-катионитового и смешанного фильтров; остаточная жесткость умягченной воды в сильной мере зависит от удельного расхода регенерирующих реагентов (рис. 7.18).

7.9. ФОСФАТИРОВАНИЕ ВОДЫ

Фосфаты — гексаметафосфат, триполифосфат (ортофосфат) натрия и др. — применяются для доумягчения воды, снижения ее коррозионного действия на металлические трубопроводы и для предотвращения отложений на стенках трубопроводов.

При реагентном умягчении воды содово-известковым методом остаточная жесткость воды обычно снижается до 0,5—0,7 мг · экв/л; применение фосфатного доумягчения позволяет уменьшить жесткость до 0,02—0,03 мг · экв/л.

Для производственных водопроводов в целях борьбы с коррозией стальных и чугунных труб рекомендуется применять гексаметафосфат или ортофосфат натрия в количестве 15—25 мг/л в расчете на товарный продукт. Целесообразно также при вводе в эксплуатацию новых участков трубопроводов предусматривать возможность заполнения их на 2—3 сут раствором этих реагентов с концентрацией 200—250 мг/л.

При стабилизационной обработке воды в случае оборотного водоснабжения для предотвращения карбонатных отложений наряду с другими методами производит фосфатирование; доза принимается равной 1,5—2 мг/л в расчете на P_2O_5 или 3—4 мг/л в расчете на товарные продукты (при содержании в них 50—52% P_2O_5). При стабилизационной обработке хозяйственно-питьевой воды гексаметафосфатом или ортофосфатом натрия доза реагента выбирается с учетом предела допустимых концентраций фосфатов, установленных органами санитарного надзора, — 2 мг/л.

Растворы гексаметафосфата и ортофосфата натрия с концентрацией 0,5—3% приготовляют в баках с коррозионноустойчивыми покрытиями, количество их должно быть не меньше двух; перемешивание осуществляют механическими мешалками или сжатым воздухом. Время растворения в холодной воде при получении 3%-ного раствора составляет 3 ч, в воде с температурой 50° С— 2 ч.

7.10. МЕТОДЫ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ВОДЫ В ОБОРОТНЫХ И ЗАМКНУТЫХ СИСТЕМАХ ВОДОСНАБЖЕНИЯ

7.10.1. Основные требования к методам обработки воды для оборотных и замкнутых циклов водоснабжения

7.10.1.1. Общие сведения

Система водоснабжения промышленных предприятий, как правило, должна устраиваться с оборотом воды, общим для всего промышленного предприятия или в виде замкнутых циклов для отдельных производств, цехов, установок.

Вода, циркулирующая в системе оборотного водоснабжения, обычно многократно нагревается и охлаждается, часть ее при этом испарится, в результате чего повышается концентрация растворенных солей. Такая вода склонна к накипеобразованию, отложению продуктов кислородной коррозии и механических взвесей; в ней могут появиться микроорганизмы, обусловли-

вающие цветение воды и биологическое обрастание поверхностей производственной аппаратуры. При создании систем оборотного водоснабжения необходимо учитывать состав природной воды, используемой для пополнения системы, характеристику загрязнений отработанной воды, возможные методы очистки и регулирование ее состава и свойств, а также опыт эксплуатации действующих установок, работающих в аналогичных условиях. Состав и производительность технологических сооружений для очистки, обработки и охлаждения оборотной воды подбирают из расчета максимальной нагрузки на них в летнее и зимнее время, предусматривая также периодический ремонт.

Для принятой схемы оборотного водоснабжения составляют баланс воды в замкнутом цикле, включающий безвозвратное потребление и потери ее, необходимый сброс и пополнение воды в системе. В общую убыль воды в системе включают:

безвозвратный расход на технологические нужды, определяемый производственными расчетами;

потери воды на испарение в охладительных устройствах, вычисляемые из зависимости

$$Q_{исп} = K(t_1 - t_2)Q_{охл},$$

где t_1 и t_2 — температура воды, поступающей в охладитель и выходящей из него, °С; $Q_{охл}$ — расход охлаждаемой оборотной воды, м³/ч; K — коэффициент, подбираемый по пп. 7.10.1.2 и 7.10.1.3;

унос воды ветром (см. п. 7.10.1.4);

расход воды на собственные нужды станций очистки воды (см. п. 10.6);

сброс воды из системы — продувку;

потерю воды на испарение в теплообменных аппаратах оросительного типа (принимают равной 2 $Q_{исп}$);

потерю воды на фильтрацию из брызгальных бассейнов и резервуаров градирен, а также из прудов-осветлителей и прудов-охладителей при водонепроницаемых основаниях и дамбах обычно не учитывают.

Очистка воды от механических примесей осуществляется в сооружениях, описанных в пп. 10.10 и 12.2.

Пруд-осветлитель обычно представляет собой водоем значительных размеров, в котором вода протекает с очень небольшой скоростью в ее можно считать неподвижной. Реальная взвесь в оборотной воде полидисперсна, поэтому экспериментально определяют скорость ее осаждения $u_{мин}$, при которой обеспечивается допустимая остаточная концентрация взвешенных веществ в осветляемой воде. При этом активную площадь пруда F, м², определяют по формуле

$$F = \frac{q}{3{,}6u_{мин}},$$

где q — количество очищаемой воды, м³/ч.

Практически установлено, что для удовлетворительного отстаивания 1 м³/ч оборотной воды необходимо иметь 7—10 м² водной поверхности в пруде-осветлителе глубиной не менее 1 м до уровня осадка, исключая слой льда в зимний период. При ограниченной площади его рассчитывают по формулам, выведенным для горизонтального отстойника.

7.10.1.2. Значения коэффициента K для брызгальных бассейнов и градирен

Температура воздуха, °С	0	10	20	30	40
Значение K	0,001 0	0,001 2	0,001 4	0,001 5	0,001 6

7.10.1.3. Значения коэффициента K для прудов-охладителей и прудов-осветлителей

Температура воды в реке или канале, впадающем в пруд, °С	0	10	20	30	40
Значение K	0,000 7	0,000 9	0,001 1	0,001 3	0,015

7.10.1.4. Потери воды P_t вследствие уноса ветром

Тип охладителя	P_t, % от расхода охлаждаемой воды
Брызгальные бассейны производительностью, м³/ч	
до 500	2—3
свыше 500	1,5—2
Открытые и брызгальные градирни и жалюзи	1—1,5
То же с решетками вместо жалюзи, башенные градирни и оросительные теплообменники	0,5—1
Вентиляторные градирни с водоуловителями	0,2—0,5

7.10.2. Методы борьбы с цветением воды и биологическим обрастанием оборудования

Повышенная температура оборотной воды создает благоприятные условия для развития микроорганизмов, осложняющих работу технологического оборудования. Разработка методов борьбы с цветением водоемов и биологическим обрастанием в системе оборотного водоснабжения должна основываться на опыте эксплуатации аналогичных действующих объектов.

7.10.2.1. Обработка воды медным купоросом

В целях предотвращения цветения воды в водохранилищах и прудах-охладителях ее обрабатывают медным купоросом (сульфатом меди (II)). Доза его для водохранилищ составляет 0,1—0,5 мг/л по меди (до 2 мг/л по техническому продукту $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) в расчете на объем верхнего слоя воды толщиной 1—1,5 м; для прудов-охладителей принимают дозу 0,1—0,5 мг/л по меди в расчете на весь объем воды в нем. Обработку сульфатом меди (II) в первом случае производят распылением по поверхности воды измельченных до 1,5—2 мм кристаллов реагента, во втором — добавлением раствора $CuSO_4$ в поступающую в пруд оборотную воду.

Раствор сульфата меди (II) применяют также для борьбы с дрейссеной баланусом, мидиями и др. в водозаборных сооружениях и трубопроводах и, кроме того, для предупреждения обрастания водорослями градирен, брызгальных бассейнов и оросительных теплообменных аппаратов. Обработку производят периодически в течение 1 ч, применяемая дозировка составляет 1—1,5 мг/л по меди (4—6 мг/л по товарному продукту). Рекомендуется следующая периодичность: для водозаборных сооружений и трубопроводов — через каждые двое суток (раствор вводят перед водозабором), для охладительных устройств — 3—4 раза в месяц в периоды года с температурой воздуха выше 10 °С.

Дозы медного купороса следует увеличивать на 0,2 мг/л (по меди), если перманганатная окисляемость воды превышает 15 мг О/л или в ней содержится более 10 мг/л нефтепродуктов, а также на каждый 1 мг • экв/л щелочности сверх 3,5 мг • экв/л.

Продолжительность обработки, периодичность и дозировка реагента при купоросовании воды уточняются в процессе эксплуатации в зависимости от интенсивности развития водорослей.

Баки, лотки, трубопроводы, оборудование и арматура, соприкасающиеся с раствором меди, должны быть изготовлены из коррозиестойких материалов с надежным уплотнением.

7.10.2.2. Обработка воды хлором

Для устранения бактериальных биологических обрастаний, а также для борьбы с дрейссеной балянусом, мидиями и др. в водозаборных сооружениях и трубопроводах применяют хлорирование оборотной воды.

При вводе хлора перед водозаборными сооружениями (вместо купоросования) применяют дозу 4—10 мг/л в зависимости от хлоропоглощаемости воды. В случае низкого ее значения хлорирование производят только весной и осенью, каждый раз в течение 7—10 дней, при большей хлоропоглощаемости — непрерывно в теплое время года (май — октябрь).

Хлорирование оборотной воды для предотвращения биологического обрастания трубопроводов и теплообменных аппаратов производят периодически: 2—6 раз в сутки (в зависимости от загрязненности воды) в течение 40—60 мин. Количество вводимого активного хлора должно обеспечивать поддержание концентрации остаточного хлора в воде 1 мг/л после самого отдаленного теплообменного аппарата в продолжение 30—40 мин. Дозу хлора определяют по опыту эксплуатации аналогичных систем оборотного водоснабжения, работающих на воде данного источника. При отсутствии таких данных $Д_{хл}$, мг/л, можно ориентировочно рассчитать по формуле

$$Д_{хл} = ХП \cdot K_у + 2,$$

где ХП — хлоропоглощаемость воды, добавляемой в систему, мг/л; $K_у$ — коэффициент упаривания, равный $(P_1 + P_2 + P_3) : (P_2 + P_3)$; P_1, P_2 и P_3 — соответственно потери воды при испарении, капельном уносе и продувке (с учетом технологического потребления), % от расхода охлаждающей оборотной воды (см. п. 7.10.1).

При определении величины хлоропоглощаемости воды в системе оборотного водоснабжения рекомендуется применять методику, приведенную в ГОСТ 2919—45, с той лишь разницей, что продолжительность контакта воды с хлором должна быть не менее 10 и не более 30 мин при средней скорости прохождения водой участка от места ввода хлора до наиболее удаленного теплообменника.

Для расчета хлораторного оборудования по формулам, приведенным в п. 10.10.11, принимают дозу хлора 5 мг/л, если рассчитанная величина будет меньше. Хлорирование воды в системах оборотного водоснабжения необходимо проектировать с применением жидкого хлора, использование хлорной извести допускается лишь в случаях, когда расход воды не превышает 500 м³/ч.

Для устранения биологических обрастаний градирен, брызгальных бассейнов и оросительных холодильников дополнительно к купоросованию, используемому для борьбы с одновременно происходящим обрастанием указанной аппаратуры водорослями, применяют периодическое хлорирование воды перед поступлением ее на сооружения. Расчетная доза хлора — 7—10 мг/л, периодичность обработки — 3—4 раза в месяц, продолжительность каждой — 1 ч. Дополнительно воду обрабатывают хлором одновременно или после введения в нее раствора медного купороса.

Доза хлора и медного купороса, а также периодичность обработки уточняются в процессе эксплуатации сооружений оборотного водоснабжения. Критериями для хлорирования служат величина хлоропоглощаемости воды и интенсивность биологических обрастаний; для купоросования — интенсивность развития водорослей.

Помещения хлораторных установок и установок для купоросования воды целесообразно размещать в одном здании.

При наличии в воде ионов железа (II) или сероводорода возможно зарастание трубопроводов продуктами жизнедеятельности железо- или серобактерий. В этом случае основным мероприятием по очистке воды является удаление из воды железа или сероводорода (см. пп. 11.1.1. и 11.2.2) до поступления ее в водопроводную сеть. Рекомендуется также периодическое заполнение отдельных участков сети раствором хлора концентрацией 25—50 мг/л на срок до суток.

7.10.3. Предотвращение карбонатных отложений

7.10.3.1. Методы обработки воды в системах прямоточного и оборотного водоснабжения с прудами-охладителями

Отложения, образующиеся в системах прямоточного и оборотного водоснабжения на поверхностях оборудования и трубопроводов, состоят в основном из карбоната кальция и лишь в небольшом количестве могут содержать карбонат и гидроксид магния, сульфат кальция и кремнекислоту. Описанные методы обработки воды и рекомендации относятся к системам с охлаждением теплообменных аппаратов, машин и агрегатов, в которых температура циркулирующей в системе воды не превышает 60 °С, не наблюдается ее кипения у поверхностей теплообмена, а последующее охлаждение воды происходит в прудах-охладителях. Потребность в обработке таких вод, выбор метода и технологического режима, предотвращающего образование карбонатных отложений, определяют на основании данных по эксплуатации аналогичных систем на воде того же источника или результатов экспериментальных исследований этой воды на модели системы оборотного водоснабжения, а также технико-экономического сравнения различных вариантов. При отсутствии таких сведений необходимость в обработке устанавливают, сравнивая $pH_ф$ охлаждающей воды со значениями равновесного ее насыщения карбонатом кальция pH_s. Фактическую активную реакцию воды при температуре в теплообменных аппаратах $pH_ф$ рассчитывают по формуле

$$pH_ф = pH_0 - A,$$

где pH_0 — pH воды при 18—20° С; A — температурная поправка (см. п. 6.3.5.2).

Величину pH_s находят по формуле, приведенной в п. 6.3.5.1, и графику (см. рис. 6.29). Карбонатные отложения могут наблюдаться при $pH_ф > pH_s$ (см. пп.6.3.5.1 и 7.4.2.1). Расчетную проверку производят для летнего и зимнего периодов года, предусматривая обработку воды для устранения карбонатных отложений, при соответствующем технико-экономическом обосновании, в те периоды, когда имеет место указанное неблагоприятное соотношение между величинами $pH_ф$ и pH_s.

Корректирование состава воды, обеспечивающее предотвращение карбонатных отложений, осуществляется добавлением: кислоты (подкисление); углекислоты, содержащейся в дымовых газах или подаваемой в виде газообразного, а также растворенного в воде продукта (рекарбонизация); полифосфатов (фосфатирование).

Расчетную дозу кислоты $Д_к$, мг/л, определяют из зависимости

$$Д_к = 0{,}5\alpha Щ e_к \frac{100}{C_к},$$

где α — коэффициент, определяемый по графику (см. рис. 7.9), исходя из значений pH воды и индекса стабильности; $Щ$ — общая щелочность охлаждающей воды, мг · экв/л; $e_к$ — эквивалентная масса кислоты, мг/мг · экв (49 — для серной, 36,5 — для соляной кислоты); $C_к$ — содержание чистой кислоты в техническом продукте, %.

В процессе эксплуатации дозу кислоты уточняют по данным технологического анализа ее стабильности (см. п. 6.3.5.1).

Расчетную дозу чистой газообразной углекислоты при рекарбонизации $Д_{ук}$, мг/л, определяют по формуле

$$Д_{ук} = 0{,}5\,[(CO_2)_{ст} - (CO_2)_{исх}],$$

где $(CO_2)_{ст}$ — концентрация углекислоты в воде, обеспечивающая стабильность воды, мг/л (принимается по номограмме, приведенной на рис. 4.7, исходя из величины pH_s); $(CO_2)_{исх}$ — концентрация углекислоты в исходной воде, мг/л (принимается по номограмме, приведенной на рис. 4.7, исходя из величины $pH_ф$).

Как и в предыдущем случае, эту дозу уточняют в процессе эксплуатации, определяя стабильность воды по ГОСТ 3313—46 (см. п. 6.3.5.1).

При использовании для рекарбонизации воды дымовых газов приведенный к нормальным условиям их расход $q_{д.г}$, м³/ч, рассчитывают по формуле

$$q_{д.г} = \frac{Д_{ук} q_{охл} \cdot 100 \cdot 100}{C_{ук} \beta \gamma},$$

где $q_{охл}$ — расход охлаждающей воды, м³/ч; $C_{ук}$ — концентрация углекислого газа в дымовых газах, % по объему (в расчетах принимается равным 5—8% при сжигании угля, 8—12% при сжигании нефти или мазута, 15—22% при сжигании доменных газов); β—степень использования углекислоты в разных абсорберах (в расчетах принимается равным 10% для скрубберов, 20—30% для барботажных труб, 40—50% для водоструйных эжекторов); γ — объемная масса дымовых газов при нормальных условиях (принимается равной 2000 г/м³); остальные обозначения расшифрованы выше.

По СНиП II-31—74 для ввода в охлаждающую воду оксида углерода (IV) рекомендуется применять наиболее эффективные схемы — барботаж или поглощение в водоструйных эжекторах. При применении барботажа в обрабатываемой воде газ барботируется через дырчатые трубы, которые погружаются на глубину не менее 2 м; при применении водоструйных эжекторов только часть обрабатываемой воды насыщается газом и затем смешивается со всей массой воды. Количество воды, % общего ее расхода, которое пропускается через водоструйные эжекторы, определяют по формуле

$$Z = \frac{Д_{ук} \cdot 10^6}{M C_{ук} \beta},$$

где M — растворимость в воде углекислого газа, мг/л, при парциальном давлении 0,1 МПа и разных температурах, равная:

t° С	10	15	20	25	30	40	50	60
M	2 310	1 970	1 690	1 450	1 260	970	760	580

Устройства для растворения углекислого газа в воде и транспортирования его растворов изготовляют из коррозионностойких материалов; дымовые

газы после сжигания твердого топлива предварительно пропускают через установки для золоулавливания. Контроль pH воды после обработки осуществляют автоматическим pH-метром.

Фосфатирование воды производят растворами гексаметафосфата или ортофосфата натрия. Дозу их принимают равной 1,5—2 мг/л в расчете на P_2O_5 или 3—4 мг/л в расчете на товарные продукты (при содержании в них 50—52% P_2O_5).

7.10.3.2. Методы обработки в системах оборотного водоснабжения с градирнями и брызгальными бассейнами

Обработка воды в целях предотвращения карбонатных отложений предусматривается при условии $Щ_{доп}K_у \gg 3$. При этом сравнивают величину допустимой щелочности оборотной воды $Щ_{доп}$, которая может быть стабилизирована при заданных параметрах водного режима системы и химическом составе добавочной воды, с величиной расчетной щелочности воды $Щ_р$, которую необходимо поддерживать при данных условиях для устранения карбонатных отложений.

Первую величину, мг · экв/л, определяют* из зависимости

$$Щ_{доп} = \psi \sqrt{\frac{0,13(CO_2)_{доб}(P - P_1)}{(Ca^{2+})_{доб}}},$$

вторую рассчитывают по формуле

$$Щ_р = Щ_{доб}\frac{P}{P - P_1},$$

где ψ — коэффициент, зависящий от температуры, до которой охлаждается вода на градирне или в брызгальном бассейне (см. п. 7.10.3.3); $(CO_2)_{доб}$ — содержание в добавочной воде свободной углекислоты, мг/л; $(Ca^{2+})_{доб}$ — содержание в добавочной воде кальция, мг/л; $P = P_1 + P_2 + P_3$ — добавки воды в систему, % от расхода оборотной воды (см. формулу на с. 663); $Щ_{доб}$ — щелочность добавочной воды, мг · экв/л.

При $Щ_р > Щ_{доп}$ необходима стабилизационная обработка воды; при $Щ_р \ll Щ_{доп}$ она не нужна, так как предотвращение карбонатных отложений достигается принятой в расчете продувкой системы и уносом CO_2 из охладителей. Положительный результат может быть достигнут лишь при невысокой щелочности добавочной воды (не более 1,5 мг · экв/л). Максимальную величину продувки рассчитывают по формуле

$$P_3 = P\frac{Щ_{доб}}{Щ_{доп} - Щ_{доб}} - P_2.$$

Размер ее уточняется в процессе эксплуатации, причем минимальное значение принимается, когда отношение щелочности оборотной воды ($Щ_{об}$) к щелочности добавочной воды ($Щ_{доб}$) равно отношению концентраций хлоридов в этих водах.

При $Щ_{об} > Щ_{доб}$ предотвращение карбонатных отложений продувкой системы невозможно и требуется стабилизационная обработка циркуляционной воды. Для ее осуществления используются описанные выше методы — подкис-

* В циркуляционной воде оборотных систем водоснабжения образуются пересыщенные растворы карбоната кальция и при определении щелочности воды титрованием кислотой часто получаются завышенные результаты.

ление, рекарбонизация, фосфатирование, а также комбинированная фосфатно-кислотная обработка воды. В тех случаях, когда к оборотной воде предъявляются особые требования или наблюдаются значительные перегревы и даже кипение у поверхностей нагрева, вводимую в систему добавочную воду умягчают. Если при этом необходимо и осветлить природную воду, то умягчение проводят известкованием (см. п. 7.8.2) с последующим подкислением, устраняющим пересыщение воды карбонатом кальция; чистые воды умягчают Na- или H-катионированием, в последнем случае с голодной регенерацией (см. п. 7.8.3).

Проектируя установки для обработки воды в системах оборотного водоснабжения, дозу кислоты $Д_к$, мг/л, необходимой для подкисления добавочной воды, рассчитывают по формуле

$$Д_к = e\left(Щ_{доб} - \frac{P - P_1}{P} Щ_{об}\right)\frac{100}{C_к}.$$

Щелочность добавочной воды $Щ_{доб}$, мг · экв/л, определяют по данным химического анализа; щелочность оборотной воды $Щ_{об}$, мг · экв/л, устанавливающуюся при заданном качестве воды и параметрах водного режима системы, вычисляют по формуле

$$Щ_{об} = \frac{22N^2(P - P_1)}{100} + \frac{N}{10} \times$$

$$\times \sqrt{\frac{484N^2(P - P_1)^2}{100} + (100 - P)(CO_2)_{охл} + P(CO_2)_{доб} + 44PЩ_{доб}},$$

где $N = \frac{\varphi}{\sqrt{(Ca^{2+})_{об}}}$ 1 $(Ca^{2+})_{об} = \frac{P}{P - P_1}(Ca^{2+})_{доб}$.

Концентрация углекислоты в оборотной воде после охладителя $(CO_2)_{охл}$ зависит от щелочности добавочной воды и коэффициента упаривания воды в системе $K_у = \frac{P}{(P - P_1)}$ (определяется по п. 7.10.3.4.).

При подкислении оборотной воды продувка системы водоснабжения не проектируется, если не ожидается отложение сульфата кальция. Проверка производится вычислением произведения активных концентраций ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в оборотной воде; оно должно быть значительно ниже произведения растворимости сульфата кальция при 25—60° С:

$$f^2[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]K_у^2 < ПР_{CaSO_4},$$

где f — коэффициенты активности двухвалентных ионов, определяемые по следующим данным на основании значений ионной силы раствора μ, вычисляемых для оборотной воды:

μ	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$	$2{,}2 \cdot 10^{-2}$	$4{,}4 \cdot 10^{-2}$	$6{,}6 \cdot 10^{-2}$	$8{,}8 \cdot 10^{-2}$	$11 \cdot 10^{-2}$	$13{,}2 \cdot 10^{-2}$
f	0,66	0,57	0,48	0,43	0,39	0,36	0,34

Ионную силу раствора рассчитывают для оборотной воды по формуле

$$\mu = \frac{K_у}{2}\left[(C'_{Cl^-} + C_{HCO_3^-} + C_{Na^+}) + 4(C_{Ca^{2+}} + C_{Mg^{2+}} + C'_{SO_4^{2-}})\right],$$

где $C_{HCO_3^-}$, C_{Na^+}, $C_{Ca^{2+}}$, $C_{Mg^{2+}}$ — концентрации в добавочной воде гидрокарбонат-ионов, ионов натрия, кальция и магния, г · ион/л; C'_{Cl^-}, $C'_{SO_4^{2-}}$ — концентрации хлоридных и сульфатных ионов в подкисленной добавочной

воде, г · ион/л. Эти величины находят с учетом дозы кислоты $Д_к$, мг/л, определяемой по формуле (см. с. 667), без поправки на содержание кислоты в товарном продукте: при подкислении серной кислотой

$$C'_{Cl^-} = C_{Cl^-}, \quad C'_{SO_4^{2-}} = C_{SO_4^{2-}} + \frac{Д_к}{96\,000};$$

при подкислении соляной кислотой

$$C'_{Cl^-} = C_{Cl^-} + \frac{Д_к}{35\,500}, \quad C'_{SO_4^{2-}} = C_{SO_4^{2-}},$$

где $C_{SO_4^{2-}}$ и C_{Cl^-} — концентрации сульфатных и хлоридных ионов в добавочной воде до подкисления, г · ион/л.

Если при отсутствии продувки не наблюдается неравенство, приведенное на с. 666, то величину продувки подбирают так, чтобы это соотношение было соблюдено.

Дозу углекислоты $Д_{ук}$, мг/л, необходимую для обработки оборотной воды, вычисляют по формуле

$$Д_{ук} = \frac{Щ^2_{доб}}{N^2}\left(\frac{P}{P - P_1}\right)^2 - \frac{100 - P}{100}(CO_2)_{охл} - \frac{P}{100}(CO_2)_{доб}.$$

Этой зависимостью определяются количество необходимого для рекарбонизации чистого углекислого газа, расход дымовых газов, воды на эжектор (см. формулы на с. 665). Следует отметить, что при расчете дозы углекислоты вначале задаются величиной продувки P_3, входящей в качестве составляющей в добавку воды P. Если при этом расход воды на эжектор Z окажется слишком большим и экономически нецелесообразным, то продувку увеличивают или применяют другой метод обработки воды.

В процессе эксплуатации расчетные величины доз кислоты или углекислоты уточняют в ходе карбонатных испытаний оборотной воды по ГОСТ 3313—46, которые следует проводить при температуре, устанавливающейся в системе. Эти дозы не должны быть выше оптимальных, получающихся в методе технологического анализа стабильности воды, так как избыток кислых реагентов в воде вызывает коррозию аппаратуры и трубопроводов.

Дозу фосфатов — гексаметафосфата или ортофосфата натрия — в расчетах принимают равной 1—2 мг/л (на технический продукт). При этом одновременно предусматривают продувку системы оборотного водоснабжения, расчетную величину которой определяют по формуле

$$P_3 = \frac{P_1}{K_{у.\,доп} - 1} - P_2,$$

где $K_{у.\,доп} = (2 - 0{,}125Щ_{доб}) \cdot (1{,}4 - 0{,}01t) \cdot (1{,}1 + 0{,}01Ж_{доб})$ — допустимый коэффициент упаривания воды; t — температура воды до градирни, °С; $Ж_{доб}$ — общая жесткость добавочной воды, мг · экв/л.

Фосфатирование применимо при $K_{у.\,доп} > 1$.

Рациональность использования фосфатно-кислотной обработки воды при заданных параметрах водного режима системы (P_1, P_2 и P_3) определяют по расчетной величине щелочности добавочной воды, при которой предотвращение карбонатных отложений может быть достигнуто с помощью фосфатов. Величину ее $Щ_{доб.\,пр}$, мг · экв/л, вычисляют из зависимости

$$Щ_{доб.\,пр} = 16 - \frac{P}{0{,}125\,(1{,}4 - 0{,}01t)\,(1{,}1 - 0{,}01Ж_{доб})\,(P - P_1)}.$$

Этот комбинированный метод обработки воды применим в условиях $0 < Щ_{доб.\,пр} < Щ_{доб}$; при $Щ_{доб.\,пр} > Щ_{доб}$ достаточно одного подкисления воды; при $Щ_{доб.\,пр} < 0$ предусматривают только ее фосфатирование.

В случае совместного использования реагентов дозу фосфатов, вводимых в добавочную воду, в предварительных расчетах принимают равной 3—5 мг/л технического продукта, а дозу товарной кислоты $Д_к$, мг/л, вычисляют по формуле

$$Д_н = e\,(Щ_{доб} - Щ_{доб.\,пр})\,\frac{100}{C_н}$$

и уточняют ее в процессе эксплуатации.

7.10.3.3. Значения коэффициента φ

$t_{охл}$, °C	$S_{об}$, мг/л						
	200	400	600	800	1 000	1 500	2000
15	8,04	8,68	9,18	9,56	9,94	10,70	11,30
20	7,54	8,12	8,60	8,98	9,32	10,00	10,60
25	7,12	7,65	8,07	8,42	8,76	9,41	9,97
30	6,66	7,18	7,53	7,92	8,22	8,83	9,36
35	6,21	6,69	7,08	7,39	7,68	8,24	8,76
40	5,80	6,24	6,61	6,89	7,16	7,70	8,16
45	5,38	5,79	6,13	6,39	6,64	7,14	7,56
50	4,81	5,42	5,72	5,98	6,22	6,67	7,06

Примечание. Солесодержание оборотной воды вычисляют по формуле $S_{об} = S_{доб}K_у$, где $S_{доб}$ — солесодержание добавочной воды, мг/л; $K_у$ — коэффициент упаривания.

7.10.3.4. Концентрация углекислоты в воде, охлажденной на градирне

Щелочность добавляемой воды, мг · экв/л	Концентрация углекислоты $(CO_2)_{охл}$, мг/л									
	при подкислении					при рекарбонизации				
	при коэффициенте упаривания $K_у$									
	1,2	1,5	2,0	2,5	3,0	1,2	1,5	2,0	2,5	3,0
1	—	0,6	0,6	0,5	0,5	0,2	0,4	0,9	1,5	2,4
2	2,2	2,1	2,1	2,0	2,0	1,8	3,3	6,9	12,0	18,9
3	3,6	2,8	2,5	2,3	2,2	6,0	10,0	26	34	36
4	5,3	4,6	3,8	3,5	3,4	12	28	36	40	43
5	9,0	6,4	5,1	4,5	4,3	34	36	40	—	—
6	16,3	9,0	7,6	6,0	5,4	—	—	—	—	—

7.10.4. Предотвращение коррозионных явлений

При проектировании систем оборотного водоснабжения следует учитывать возможность коррозии трубопроводов теплообменного оборудования. При разработке методов обработки воды, предотвращающих коррозионные явления, необходимо учитывать опыт эксплуатации аналогичных систем на воде

того же источника. Целесообразно проводить экспериментальные исследования моделей систем с определением индекса насыщения оборотной воды карбонатом кальция. Оценку агрессивных свойств воды в отношении бетонных сооружений следует производить, руководствуясь СНиП 262—67 «Указания по проектированию антикоррозионной защиты строительных конструкций».

Приведенные ниже рекомендации СНиП II-31—74 действительны для оборотных систем водоснабжения с использованием подземных и поверхностных пресных вод, морской воды, а также очищенных сточных вод. Для предотвращения коррозии теплообменного оборудования и трубопроводов на поверхности их стенок создают карбонатную, метафосфатную или силикатную пленки регулируемой толщины.

Карбонатную пленку толщиной до 0,5 мм создают при соответствующем подборе величин продувок оборотной системы водоснабжения. В большинстве случаев количество воды при продувке составляет 0,1—1,0% расхода циркуляционной воды.

Метафосфатную пленку на стальных поверхностях получают, поддерживая в течение 2—3 сут концентрацию в воде технического гексаметафосфата натрия 200 мг/л с последующим снижением ее до 15—30 мг/л при концентрации хлоридов и сульфатов 100—200 мг/л.

Силикатная пленка образуется при растворении в воде жидкого стекла или силикат-глыбы. Дозу силикатов устанавливают по концентрации в воде хлоридов и сульфатов, пользуясь для ориентировочных расчетов следующими данными:

$Cl^- + SO_4^{2-}$, мг/л	50	100	200	300	400	500	600	650
Доза SiO_2, г/м³	10	12	18	25	30	35	38	40

Для удобства дозирования жидкое стекло, представляющее собой водный раствор силиката натрия, содержащий до 30% SiO_2, разбавляют до концентрации 2—5%.

В случае применения силикат-глыбы растворение ее целесообразно проводить в фильтрах-дозаторах. Последние представляют собой напорные фильтры, загруженные дробленой глыбой с размером кусков 2—7 см, насыпная масса их около 1000 кг/м³. Через такие фильтры (два рабочих и один резервный) пропускается часть оборотной воды с температурой не ниже 40° С со скоростью 300—500 м/ч. При этом концентрация силиката натрия в пересчете на SiO_2 C_{SiO_2}, мг/л, может быть определена по формуле

$$C_{SiO_2} = 0,5 \cdot 10^{-2}(1 + 2,3H)\left[\frac{32}{\left(\frac{v}{80}\right)^{1,6}} + 1,1(1 + 3,1p)\right]\left(6,6 + e^{\frac{t}{21}}\right),$$

где H — высота фильтра-дозатора, м; v — скорость фильтрования, м/ч; p — давление воды перед фильтром, кгс/м²; t — температура воды, °С; e — основание натуральных логарифмов (2,73).

Формула выведена для кусков силикат-глыбы размером 5—7 см при кремнеземистом модуле $\frac{SiO_2}{Na_2O} = 3$. Если последняя величина составляет 2 или 2,5, то значения C_{SiO_2}, полученные по приведенной формуле, умножают соответственно на 1,4 или 1,2. Для кусков размером 2—3 см эти значения умножают на 2.

Иногда в замкнутых системах водоснабжения для борьбы с коррозией воду обрабатывают хроматами. Это возможно лишь в случае умягченной воды.

7.11. МЕТОДЫ ОПРЕСНЕНИЯ И ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДЫ

7.11.1. Общие сведения о процессах опреснения и обессоливания

Процесс удаления солей из воды в зависимости от степени их извлечения называется опреснением или обессоливанием. При опреснении воды концентрацию растворенных солей доводят до предела, близкого к содержанию их в пресных водах, при обессоливании — до содержания их в дистиллированной воде.

Опреснение воды применяют при получении воды, пригодной для хозяйственно-питьевых нужд с использованием засоленных или сильноминерализованных естественных вод (морской, грунтовой воды в засушливых районах). Обессоливание используют для получения питательной воды для котлов высокого давления и прямоточных, а также для некоторых производств.

Опреснить или обессолить воду можно удалением из нее солей или извлечением самих молекул воды.

К первой группе методов относятся:

химические — ионный обмен, осаждение растворенных соединений;

электрохимические — электродиализ, электролиз растворенных солей с поглощающими электродами;

осмотические — обратный осмос (гиперфильтрация), ионоосмос;

биологические и др.

Вторая группа методов включает:

сепарацию воды в виде парообразной фазы — дистилляцию с использованием обычного топлива, ядерного горючего, солнечного тепла или тепла геотермальных вод;

извлечение воды в жидкой фазе — экстракцию различными растворителями;

выделение воды в твердую фазу — замораживание, зонное охлаждение льда, газогидратный метод.

В настоящее время практическое применение получили методы: ионный обмен, электродиализ и дистилляция. При проектировании опреснительных установок выбор метода необходимо производить на основании технико-экономического сравнения вариантов с учетом стоимости реагентов, электроэнергии, топлива, соленой воды и воды для охлаждения конденсаторов испарительной установки. Для ориентировочной оценки можно принимать, что опреснение вод с солесодержанием до 2—3 г/л наиболее экономично производить ионным обменом, 2,5—15 г/л — электродиализом, более 10 г/л — дистилляцией.

7.11.2. Физико-химическая характеристика опреснения и обессоливания воды ионным обменом

Ионообменные установки для опреснения и обессоливания воды работают на принципе последовательного ее фильтрования вначале через Н-катиониты, затем через аниониты. Последние представляют собой основания или соли с твердым нерастворимым катионом; анионы их способны обмениваться в эквивалентных количествах с анионами окружающего раствора. Из выпускаемых отечественной промышленностью ионитных материалов для опреснения и обессоливания воды могут применяться описанные в пп. 8.15 и 11.5.2 катиониты: сульфоуголь, КУ-1 и КУ-2 (сильнокислотные), КБ-4 (слабокислотный), а также аниониты АН-2Ф, ЭДЭ-10П (слабоосновные) и АВ-17 (сильноосновный). Слабоосновные аниониты (константа диссоциации 10^{-5} и ниже) способны обменивать анионы в кислых средах при pH 7, они извлекают из воды только сильные минеральные кислоты. Сильноосновные аниониты

(константа диссоциации 10^{-2} и выше) действуют в широком диапазоне значений pH, однако обменная емкость их возрастает при снижении pH раствора; при отсутствии в воде анионов сильных кислот они извлекают из нее малодиссоциированную угольную и кремневую кислоты.

Реакции удаления из воды катионов на H-катионитовых фильтрах приведены в п. 7.8.3.2. При поступлении H-катионированной воды на фильтры, загруженные слабоосновным анионитом, протекают реакции по следующим уравнениям:

при регенерации раствором едкого натра (гидроксида натрия)

$$[Ан]OH + HCl \rightleftarrows [Ан[Cl + H_2O$$
$$2]Ан]OH + H_2SO_4 \rightleftarrows [Ан]_2SO_4 + 2H_2O$$

при регенерации раствором кальцинированной соды (карбоната натрия) или бикарбоната (гидрокарбоната) натрия

$$\frac{[Ан]_2CO_3}{[Ан]HCO_3} + \frac{2HCl}{HCl} \rightleftarrows \frac{2[Ан[Cl}{[Ан]Cl} + CO_2 + H_2O$$

$$\frac{[Ан]_2CO_3}{2[Ан]HCO_3} + H_2SO_4 \rightleftarrows [Ан]_2SO_4 + \frac{CO_2}{2CO_2} + \frac{H_2O}{2H_2O}$$

В приведенных уравнениях символом [Ан[обозначен сложный, практически нерастворимый в воде комплекс анионита, играющий роль катиона и условно принимаемый одновалентным. В виде дробей приведены однотипные реакции обмена с карбонатными и гидрокарбонатными формами анионита.

Если из воды удалены все катионы и анионы сильных кислот и ее пропускают через фильтры с сильноосновными анионитами, которые обычно регенерируют только раствором гидроксида натрия, то они извлекают из воды кремневую кислоту:

$$[Ан[OH + H_2SiO_3 \rightleftarrows [Ан]HSiO_3 + H_2O$$

и не удаленную в дегазаторе углекислоту:

$$2[Ан]OH + H_2CO_3 \rightleftarrows [Ан]_2CO_3 + 2H_2O$$

7.11.3. Физико-химическая характеристика опреснения и обессоливания воды электродиализом

Электропроводность растворов электролитов (проводников второго рода), к которым относятся и природные воды, обусловлена перемещением ионов. Опреснение воды электродиализом (электрохимическое опреснение) основано на том, что при пропускании через нее постоянного тока катионы движутся к катоду, а анионы — к аноду. Отделив анодное и катодное пространства от остального объема воды проницаемыми для ионов диафрагмами, в промежуточном пространстве можно получить воду со значительно меньшим солесодержанием, чем исходная.

Расход электричества на обессоливание воды определяется законом Фарадея

$$(It)_{теор} = 26{,}8\,(C_и - C_к),$$

где $(It)_{теор}$ — теоретический расход электричества, А · ч; $C_и$ и $C_к$ — концентрации солей в исходной и обессоленной воде соответственно, г · экв/л.

В обычных трехкамерных электродиализаторах с пористыми диафрагмами выход по току очень низкий вследствие бесполезного переноса H^+- и OH^--ионов, перемещения ионов растворенных солей из электродных камер через среднюю камеру, диффузии катионов и анионов в средний объем и др.

Поэтому электродиализ стали использовать для опреснения воды лишь с появлением селективных мембран — анионопроницаемых и катионопроницаемых,— обладающих хорошей электропроводностью и большим сопротивлением диффузии. Их применение позволило создать многокамерные электродиализаторы (100 — 200 камер в одной ванне) с приемлемым для практики расходом электроэнергии.

Основным элементом электрохимической опреснительной установки является многокамерный электродиализатор, обычно фильтрпрессного типа (рис. 7.19). Каждая камера ограничена с одной стороны анионоактивной, а с другой — катионоактивной мембранами, разделенными рамками из диэлектрика; камеры чередуются. Электродиализаторы используются для циркуляции опресняемой воды (диализата) и рассола, в котором накапливаются

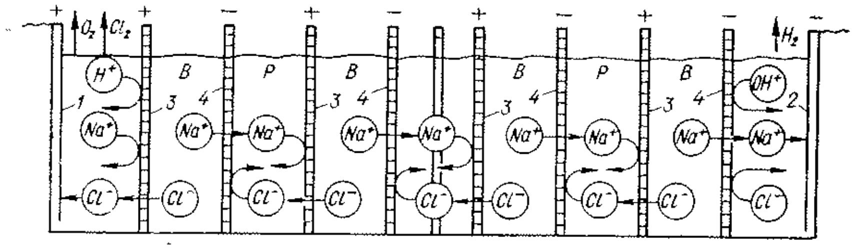


Рис. 7.19. Схема многокамерного электродиализатора:

B — камеры для воды; *P* — камеры для рассола; *1* — анод; *2* — катод; *3* — анионоактивная мембрана; *4* — катионоактивная мембрана.

извлекаемые из воды ионы. При протекании через такую ванну постоянного электрического тока катионы растворенных в воде солей, двигаясь в камерах *B* в направлении катода, проходят через катионоактивные мембраны в камеры рассола *P*, находящиеся справа. Одновременно анионы, двигаясь в камерах *B* в направлении анода, проходят через анионоактивные мембраны в камеры *P*, находящиеся слева. Дальнейшему продвижению катионов препятствуют непроницаемые для них анионоактивные мембраны, продвижению анионов препятствуют катионоактивные мембраны. В результате соли из воды, находящейся в камерах *B*, в виде ионов переносятся в рассольные камеры *P* и накапливаются в них. Разделяющие мембраны рамки изготовляют из клингерита, паронита, резины, полиэтилена, поливинилхлорида или других неэлектропроводных и негигроскопичных материалов; они могут быть лабиринтового или прокладочного типа. В первых рамки снабжены извилистыми перегородками, создающими узкие каналы, по которым протекает между мембранами диализат или рассол; во вторых рамки образуют наружные стенки камеры, а мембраны поддерживаются вкладываемыми в рамку гофрированными и пространственного плетения сетками-прокладками, которые изготовляют из диэлектриков (поливинилхлорид, полиэтилен, капрон и др.).

Электроды, устанавливаемые в торцевых плитах, которыми при помощи стяжных болтов сжимаются рамки и мембраны опреснительных ванн, изготовляют из материалов, стойких к окислительным средам,— платины, платинированного титана, графита, магнетита. Для питания электродиализных ванн используют выпрямленный ток напряжением до 380 В. Сами ванны можно размещать так, чтобы ось электрического поля в них была горизонтальной или вертикальной. Однако вывод диализата и рассола необходимо располагать в верхней части для лучшего отвода газов, выделяющихся при нагреве электролита и разложении гидрокарбонатов. Выделяющийся на аноде хлор может использоваться для обеззараживания опресненной воды.

Метод электродиализа целесообразно применять для опреснения воды с солесодержанием от 2500 до 15000 мг/л для получения воды с содержанием солей не ниже 500 мг/л. В ванну может подаваться вода со следующими качественными показателями:

Содержание взвешенных веществ, мг/л, не более	2
Цветность, град, не более	20
Окисляемость, мг О/л, не более	5
Содержание железа, мг/л, не более	0,1

7.11.4. Физико-химическая характеристика опреснения воды обратным осмосом

Как известно, самопроизвольный переход воды в раствор через полупроницаемую перегородку обусловлен движущей силой, называемой осмотическим давлением. Если в растворе повысить давление сверх осмотического, то наблюдается переход растворителя в обратном направлении — обратный осмос.

Опреснение воды с применением обратного осмоса (гиперфильтрации) происходит без фазовых превращений, энергия при этом в основном расходуется на создание давления исходной воды — среды практически несжимаемой. Осмотическое давление растворов, близких по составу к природным водам, даже при их небольшой минерализации достаточно велико, например для морской воды, содержащей до 3,5% солей, оно составляет примерно 2,5 МПа. В установках по опреснению рекомендуется поддерживать рабочее давление 5,0—10,0 МПа и выше, так как производительность их определяется разностью между рабочим и осмотическим давлением. Особенностью установок обратного осмоса является простота их конструкции и эксплуатации. Основные узлы этих установок — устройства для создания давления (насосы) и разделительные ячейки с полупроницаемыми мембранами. Мембраны, приготовляемые по специальной прописи из смеси ацетатцеллюлозы, ацетона, воды, перхлората магния и соляной кислоты (соответственно 22,2; 66,7; 10,0; 1,1; 0,1% по массе), позволяют снижать концентрацию хлорида натрия в воде с 5,25 до 0,05% и имеют проницаемость 8,5—18,7 л/(м^2 · ч) при рабочем давлении 10,0—14,0 МПа; срок их службы не менее 6 мес. Активная часть мембран — плотный поверхностный слой толщиной 0,25 мкм с очень мелкими порами, не видимыми в электронный микроскоп. Этот слой соединен с губчатой крупнопористой структурой (поры 0,1 мкм) толщиной 250 мкм, обеспечивающей механическую прочность мембраны и являющейся подложкой селективного поверхностного слоя. Поиск способов приготовления мембран продолжается, так как по предварительным расчетам обратный осмос при повышении проницаемости мембран до 5 м^3/м^2 в сутки сможет конкурировать с другими способами опреснения воды.

В настоящее время нет единого мнения о механизме полупроницаемости мембран. Некоторые ученые объясняют действие мембран ультрафильтрацией или механизмом просеивания: через поры мембраны проходят молекулы воды и не проходят молекулы и ионы растворенных веществ;

согласно диффузионной теории, компоненты системы растворяются в материале диафрагмы и диффундируют через нее, селективность при этом объясняется различием коэффициентов диффузии и растворимости компонентов;

предполагается наличие в структуре ацетатцеллюлозных мембран воды в связанном или капиллярном состоянии; в первом случае она посредством водородных связей соединяется с кислородом карбонильных групп материала мембран, во втором — заполняет относительно крупные поры, создавая при этом селективный барьер, поскольку ионы солей не способны сорвзовывать водородные связи; поэтому через мембрану проходят только молекулы воды, образующие на своем пути водородные связи;

допускается, что в водном растворе электролита на поверхности гидрофильной мембраны в результате отрицательной адсорбции появляется слой чистой воды, поэтому если диаметр пор мембраны не превышает удвоенной толщины такого слоя, то через поры может проходить только вода.

Большинство экспериментальных данных свидетельствует о капиллярном течении жидкостей в набухающих мембранах. Селективность таких мембран объясняется особыми свойствами, приобретаемыми жидкостями в капиллярах, связанными с полной или частичной потерей растворяющей способности. Капиллярная модель полупроницаемой мембраны хорошо объясняет снижение селективности с ростом концентрации раствора, а также изменение задерживающей способности ацетатцеллюлозных мембран в водных растворах в соответствии со следующими лиотропными рядами:

для катионов $Sr^{2+} > Ba^{2+} > Li^{+} > Na^{+} > K^{+}$;
для анионов $SO_4^{2-} > Cl^{-} > Br^{-} > NO_3^{-} > I^{-}$.

Изыскания и разработки по применению обратного осмоса для опреснения воды пока не вышли из стадии лабораторных исследований и полупроизводственных испытаний. В разделительных ячейках мембраны располагаются, как и пластины в фильтр-прессах, внутри пористых труб из стеклопластика, в виде спирально навитых на трубу пакетов и др.

В процессе опреснения воды обратным осмосом возникает явление концентрационной поляризации — повышение концентрации солей вблизи поверхности мембраны вследствие преимущественного переноса через нее молекул воды. Это приводит к уменьшению эффективного давления, так как возрастает осмотическое давление раствора, и способствует отложению на поверхности мембран малорастворимых солей. Для устранения этих нежелательных процессов предложено турбулизировать пограничный слой воды ($Re \gg 2100$). Наиболее просто достигнуть высоких скоростей протекания обрабатываемой воды без заметного увеличения расхода энергии, используя трубчатые элементы.

7.11.5. Опреснение и обессоливание воды дистилляцией

Метод опреснения и обессоливания воды выпариванием наиболее старый, но он и до настоящего времени является самым распространенным способом получения пресной воды. Сущность его заключается в нагреве соленой воды до температуры кипения, выпаривания и последующей конденсации полученного пара. Количество расходуемого тепла равно сумме тепла нагрева воды до температуры кипения, зависящей от солесодержания и давления, и тепла фазового перехода воды в пар — так называемой скрытой теплоты парообразования.

По использованию тепла и степени рекуперации тепла фазового перехода испарительные установки разделяют на одноступенчатые, многоступенчатые и термокомпрессионные (рис. 7.20). В простейшей из них острый пар из котла поступает в греющий элемент испарителя и, конденсируясь, обусловливает образование пара из обессоливаемой воды. Этот вторичный пар, проходя через конденсатор и превращаясь в воду, подогревает соленую воду, поступающую в испаритель. Конденсаты первичного и вторичного пара, практически не содержащие солей, сливаются в сборник и подаются потребителю. При использовании для хозяйственно-питьевых целей к ним добавляют некоторое количество исходной воды. В многоступенчатой испарительной установке вторичный пар, образующийся в первой ступени, является греющим паром второй ступени и т. д. Одновременно температура и давление пара от ступени к ступени снижаются. Конденсаты пара (обессоленная вода) со всех ступеней поступают в сборник и используются потребителем. В термокомпрессионных испарителях температура пара, образовавшегося из соленой воды, повышается при сжатии его в компрессоре или в паровом

эжекторе. Такой пар поступает в греющий элемент испарителя, где, конденсируясь, обусловливает образование пара из соленой воды, кипящей под вакуумом вследствие непрерывного отсоса пара вакуум-компрес-

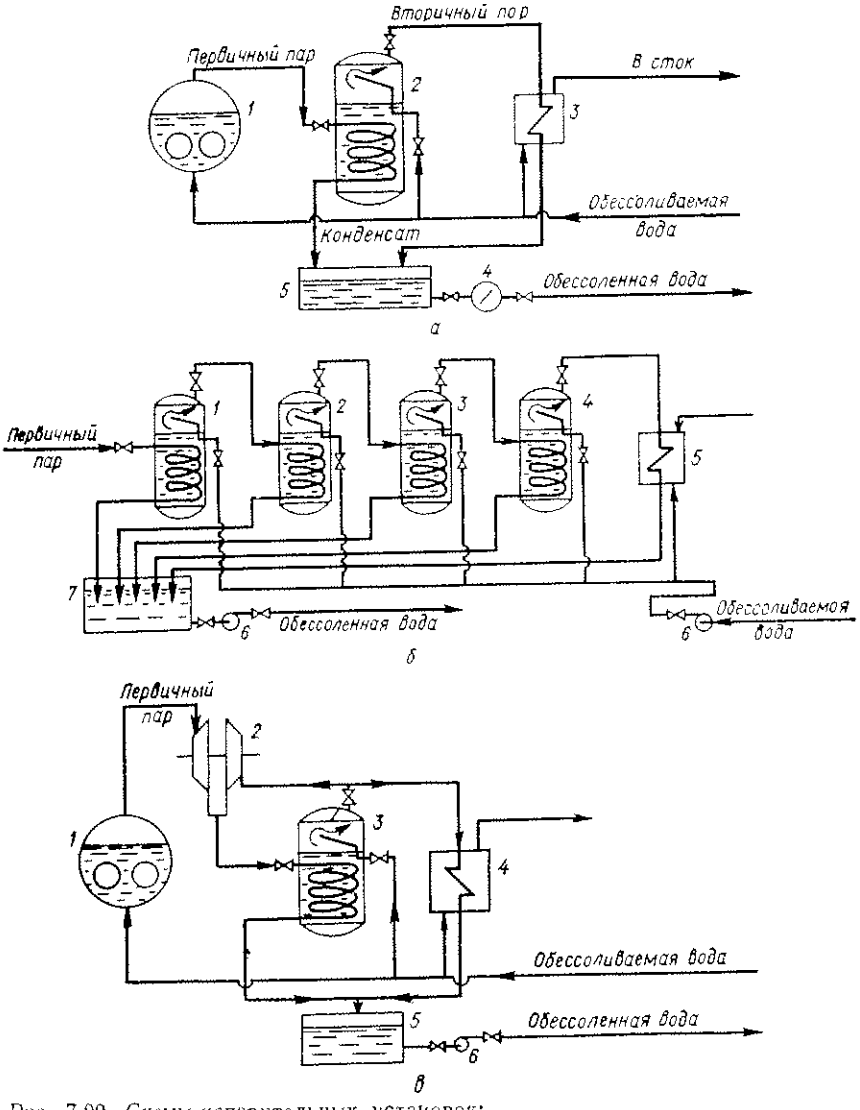


Рис. 7.20. Схемы испарительных установок:

а — одноступенчатой: *1* — котел; *2* — испаритель; *3* — поверхностный охладитель; *4* — насос; *5* — сборный бак;
б — многоступенчатой: *1*, *2*, *3*, *4* — первая, вторая, третья и четвертая ступени испарительной установки; *5* — поверхностный охладитель; *6* — насосы; *7* — сборный бак;
в — с термокомпрессором: *1* — котел; *2* — термокомпрессор; *3* — испаритель; *4* — поверхностный охладитель; *5* — сборный бак; *6* — насос.

сором. Для запуска испарительной установки используется стартовый котел.

По способу передачи тепла различают следующие типы испарителей: пленочные, с погруженными греющими трубками, с естественной или принудительной циркуляцией испаряемой воды, адиабатные (мгновенного вскипания), гигроскопические, термодиффузионные и с гидрофобным теплоносителем. В пленочных испарителях соленая вода стекает с большой скоростью по вертикальным греющим трубкам, что обусловливает высокий коэффициент теплопередачи. В испарителях с погруженными в испаряемую воду змеевиковыми греющими трубками опресняемая вода циркулирует медленно, теплоотдача вследствие этого протекает слабо и парообразование происходит с малой интенсивностью. Испарители с естественной циркуляцией имеют подвесную греющую секцию с вертикальными трубками, что обеспечивает циркуляцию за счет разности плотностей пароводяной эмульсии в греющих трубках и воды в опускной трубе.

Интенсивность теплообмена в испарителях с принудительной циркуляцией увеличивают, повышая скорость движения воды с помощью насоса. В описанных в литературе адиабатных испарителях с мгновенным вскипанием нагретая соленая вода насосом вбрызгивается в камеру и там испаряется. Давление в камере ниже, чем давление насыщения пара при температуре поступающей воды. Гигроскопические испарители работают при атмосферном давлении, и пар, образующийся при вскипании разбрызгиваемой насосом воды, переносится в конденсатор потоком циркулирующего в системе воздуха. В термодиффузионных испарителях на горизонтальной оси укреплены диски из материалов с высокой теплопроводностью. Они вращаются со скоростью 50—60 об/мин, проходя в нижней части испарителя через нагретую испаряемую воду, а в верхней — между плоскими охлаждаемыми изнутри конденсаторами. Пар, конденсируясь на их поверхности, отдает тепло циркулирующей в системе соленой воде. Применение в соответствующих конструкциях испарителей для передачи тепла гидрофобных теплоносителей (парафина, минеральных масел и др.) позволяет осуществлять глубокое упаривание соленой воды без затруднений, вызываемых накипеобразованием.

В последнее время широкие возможности для опреснения воды создает использование тепла ядерных энергетических установок. Блок опреснителей на таких станциях обычно компонуется из многоступенчатых адиабатных испарителей.

На первой в мире двухцелевой ядерной водоэлектростанции в г. Шевченко для опреснения воды Каспийского моря применен реактор на быстрых нейтронах с тепловой мощностью 100 МВт.

7.12. ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИИ ВОДЫ СОРБЕНТОВ

7.12.1. Общие сведения о сорбентах и процессах адсорбции

Сорбенты (адсорбенты) представляют собой твердые тела, способные поглощать (сорбировать, адсорбировать) значительные количества газообразных, парообразных или растворенных веществ. Процесс физической адсорбции рассматривается как концентрирование молекул поглощаемых веществ из газовой или жидкой фазы на развитой поверхности твердого сорбента. Большая поглотительная способность технических сорбентов обусловлена наличием значительного количества мельчайших пор и, следовательно, сильно развитой удельной поверхностью.

По размерам и адсорбционной активности поры активных углей подразделяют на микропоры с эффективным радиусом не более 0,6—0,7 нм, супермикропоры с эффективным радиусом от 0,6—0,7 до 1,5—1,6 нм, мезопоры с эквивалентным радиусом от 1,5—1,6 до 100—200 нм и макропоры с эквивалентным радиусом более 200 нм (эквивалентный радиус поры равен отношению удвоен-

ной площади ее нормального сечения к периметру). Бо́льшая часть вдсорбированного вещества заполняет микро- и супермикропоры. При абсорбции ПАВ и водорастворимых полимеров адсорбированное вещество в основном заполняет поверхность наиболее крупных супермикропор и мезопор. Макропоры и крупные мезопоры выполняют роль транспортных каналов. Оптимальный объем транспортных пор в зернах активных углей — 0,15—0,20 $см^3/г$.

Микропоры и супермикропоры характеризуются величиной константы B, связанной с характеристической энергией адсорбции в порах различных размеров. Для микропор характерны значения B от $0{,}40 \cdot 10^6$ до $1{,}2 \cdot 10^6$. Для супермикропор B изменяется в пределах от $1{,}4 \cdot 10^6$ до $7{,}7 \cdot 10^6$.

Адсорбция органических веществ из водных растворов зависит от степени их ионизации. Неэлектролиты адсорбируются одинаково при всех значениях pH раствора. Адсорбция слабых органических электролитов зависит от pH среды. Полностью ионизированные молекулы (органические ионы) активными углями не адсорбируются или адсорбируются незначительно. В той области pH, в которой слабые электролиты ионизированы неполностью (степень ионизации $\alpha < 1$), из растворов адсорбируются только неионизированные молекулы.

Величина pH, оптимальная для адсорбции растворенных веществ активными углями и другими физическими адсорбентами, может быть рассчитана по значениям констант ионизации:

для адсорбции фенолов и кислот $pH_{опт} = pK_a - 3$;

для адсорбции органических оснований $pH_{опт} = pK_a + 3$,

где pK_a — отрицательный логарифм константы ионизации органического вещества с отщеплением протона (по кислотному типу). При адсорбции веществ, в молекуле которых содержится несколько одноименно ионизирующихся функциональных групп (например, кислотных и фенольных) для вычисления $pH_{опт}$ принимают наибольшее значение pK_a. При адсорбции веществ, молекулы которых содержат функциональные группы, образующие при ионизации и катионы и анионы, оптимальное значение pH рассчитывают по формуле

$$pH_{опт} = \frac{pK_a + pK_b}{2}.$$

Адсорбция растворенных веществ зависит от разности энергии вандерваальсовского взаимодействия молекулы растворенного вещества с атомами поверхности адсорбента и энергии гидратации молекулы, удерживающей вещества в растворе. Измеренная в стандартных условиях (при бесконечном разбавлении раствора) разность этих энергий выражается величиной стандартного уменьшения свободной энергии адсорбции из раствора — $\Delta F^0_{адс}$, кДж/моль. Если это значение меньше 16—18 кДж/моль, вещество из воды адсорбируется настолько слабо, что для очистки сточных вод от него адсорбцию применять нецелесообразно. Эффективна адсорбционная очистка от тех веществ, для которых $-\Delta F^0_{адс} \geqslant 20$ кДж/моль. Величина $-\Delta F^0_{адс}$ для любого вещества может быть приближенно вычислена как сумма инкрементов $\delta \Delta F^0$, отнесенная к энергии взаимодействия с адсорбентом отдельных структурных звеньев и функциональных групп молекул: $\Delta F^0_{адс} = \sum \delta \Delta F^0$. Значения $\delta \Delta F^0$ для адсорбции на различных промышленных активных углях практически совпадают и не зависят от расположения функциональных групп в молекуле, за исключением тех случаев, когда орто-заместители образуют внутримолекулярные водородные связи.

При группировке производственных сточных вод в потоки, направляемые на адсорбционные установки, в одном потоке должны объединяться веще-

ства с близкими значениями $pH_{опт}$ для адсорбции по возможности с близкими (в пределах 2 кДж/моль) величинами $\Delta F^0_{адс}$. Если эти условия не соблюдаются, целесообразно сточные воды вначале подкислить и освободить от фенолов и органических кислот в колонне первой ступени, а затем нейтрализовать (или слегка подщелочить) и адсорбировать из них органические основания на второй ступени. Двухступенчатая схема очистки применяется для сточной воды, содержащей смесь веществ, сильно различающихся по величине $-\Delta F^0_{адс}$. Вещества с высоким значением $-\Delta F^0_{адс}$ адсорбируются в первой колонне.

Избыточная поверхностная концентрация вещества по сравнению с концентрацией его в равновесном растворе, отнесенная к единице массы, поверхности или объема адсорбента, называется удельной адсорбцией (a).

Изотермой адсорбции называют зависимость между удельной адсорбцией вещества и концентрацией его в равновесном растворе при постоянной температуре.

С ростом температуры адсорбция уменьшается, но ускоряется достижение адсорбционного равновесия.

Зависимость вида $\lg a = \lg a_0 + \frac{1}{n} \lg C_р$ называется изотермой Фрейндлиха. Здесь a_0 — константа, численно равная удельной адсорбции при концентрации равновесного раствора, равной единице; n — константа ($n > 1$).

Зависимость вида $\frac{C_р}{a} = \frac{1}{a_\infty b} - \frac{1}{a_\infty} C_р$ называется изотермой Лангмюра. Здесь a_∞ — максимальная удельная адсорбция (равновесная с насыщенным раствором; b — константа адсорбционного равновесия).

7.12.2. Характеристика пористости активных углей

Марка угля	Объем, см³ на 1 см³ угля			
	микропор	супермикропор	мезопор	макропор
АГ-3	0,12	...	0,06	0,22
КАД	0,09	0,05	0,06	0,19
КАД молотый	0,09	0,20	0,06	0,19
БАУ	0,06	...	0,02	0,31
ОУ порошок (А)	0,27	...	0,27	...

7.12.3. $-\Delta F^0_{адс}$ органических веществ различных классов при адсорбции из водных растворов на активном угле КАД-иодный

Вещество	$-\Delta F^0_{адс}$, кДж/моль	Вещество	$-\Delta F^0_{адс}$, кДж/моль
Алифатические амины		диэтиламин	18,1
метиламин	18,2	триэтиламин	18,5
диметиламин	18,2	Алифатические спирты	
этиламин	17,7	н-пропиловый	18,15

Продолжение

Вещество	$-\Delta F^{II}_{адс}$, кДж/моль	Вещество	$-\Delta F^{II}_{адс}$, кДж/моль
н-бутиловый	10,8	анилин	22,2
н-гексиловый	14,9	*п*-нитроанилин	24,8
Двухосновные карбоновые алифатические кислоты		Производные нафталина	
щавелевая	13,5	нафталин	24,5
янтарная	17,6	нафтол	23,4
винная	18,0	нафталин-дисульфокислота-1,5	21,1
малеиновая	19,0	2-амино-5-нафтол-7-сульфокислота	23,4
Одноосновные карбоновые алифатические кислоты		Хлорпроизводные спиртов	
уксусная	9,2	хлоральгидрат	13,7
масляная	13,9	дихлоргидрин	17,1
капроновая	16,4	эпихлоргидрин	14,3
Триэтаноламин	17,8	Хлорпроизводные углеводородов	
Производные бензола		хлороформ	18,6
бензол	21,2	дихлорэтан	18,2
фенол	21,3		

7.12.4. Инкременты $\delta\Delta F^0_{адс}$ структурных звеньев и функциональных групп органических молекул при адсорбции из водных растворов на активных углях КАД-иодный, БАУ, ОУ

Заместитель или структурное звено	$\delta\Delta F^0_{адс}$, кДж/моль	Заместитель или структурное звено	$\delta\Delta F^0_{адс}$, кДж/моль
В алифатических соединениях		$-NH_2$	1,05
$-CH_2-$; $-CH_3$	2,3	$-COOH$	1,63
$-OH$	1,47—1,59	$-NO_2$	2,60
$-NH_2$	13,4	$-Cl$	1,38
$-COOH$	1,89	$-SO_3H$	−1,09
В ароматических соединениях		$-CH_3$	0,48
$-C_6H_5$	21,2	C_4H_4 (второе кольцо нафталина)	2,18
$-OH$	0,04—0,08		